

Über den Einbau von
 S^{6+} , Cr^{6+} und Se^{6+} in die Struktur des
Tricalciumaluminathexahydrats
 $Ca_3Al_2(OH)_{12}$

von
Johann Springer
aus Rieden

1976 № 267



Über den Einbau von
 S^{6+} , Cr^{6+} und Se^{6+} in die Struktur des
Tricalciumaluminathexahydrats
 $Ca_3Al_2(OH)_{12}$

Den naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen - Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Johann Springer
aus Rieden

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaft-
lichen Fachbereichen der Universität Erlangen - Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung : 14. Juli 1976

Vorsitzender
der Promotionskommission : Professor Dr. H. Remmert

Erstberichterstatter : Professor Dr. H.-J. Kuzel

Zweitberichterstatter : Professor Dr. H. Bartl

GLIEDERUNG

	Seite
A Einleitung	1
I Darstellung des Problemkreises	1
II Aufgabenstellung	22
B Experimentelle Methoden	25
I Die Herstellung der Proben	25
II Die Versuchsreihen	28
C Untersuchungsmethoden	32
I Mikroskopische Phasenidentifikation	32
II Röntgenographische Methoden	34
III Chemische Analyse	36
IV Thermoanalytische Untersuchungen	38
V Schwingungsspektroskopie	39
D Ergebnisse	40
I Die Gitterkonstanten der Mischkristalle	40
1) Sulfatserien	40
2) Chromatserien	44
3) Selenatserien	48
II Interpretation der Gitterkonstantenänderung	50
III Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen	61
IV Röntgenographische Untersuchung der Besetzung der Gitterplätze	70
1) Ergebnisse der Intensitätsmessungen mit dem Pulverdiffraktometer	70
2) Verfeinerung der Struktur des C_3AH_6 und eines sulfathaltigen Mischkristalls	73
V Die Temperaturabhängigkeit der Mischkristallbildung	80
1) Sulfatserien	81
2) Chromatserien	87

Gliederung, Fortsetzung :

	Seite
VI Die Entwässerung der C_3AH_6 -Mischkristalle	89
1) Abhängigkeit der Entwässerungstemperatur vom Mischkristallchemismus	89
2) Die Untersuchung der Entwässerungsreaktion mit dem Rasterelektronenmikroskop	94
E Zusammenfassung und Diskussion	96

Anhang

Literaturverzeichnis

A Einleitung

I. Darstellung des Problemkreises

Zu den technisch wichtigsten Mehrstoffsystemen gehört das Dreistoffsystem $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Es enthält die gebräuchlichsten hydraulischen Bindemittel. Die chemische Zusammensetzung von Portlandzement, Tonerdeschmelzzement, Schlackenzementen, Hüttenzementen, Puzzolane etc. können in diesem System bei Vernachlässigung ihrer Nebenbestandteile dargestellt werden. Abb. 1 zeigt dieses System mit den Liquiduskurven, den binären und ternären Verbindungen und den Zusammensetzungsbereichen mehrerer technischer Produkte. Dieses System ist bereits vielfach untersucht worden (Rankin & Wright 1915, Hays 1965). Ausführliche Zusammenfassungen und Literaturübersichten befinden sich bei Kühl (1952), Taylor (1964) und Bogue (1950).

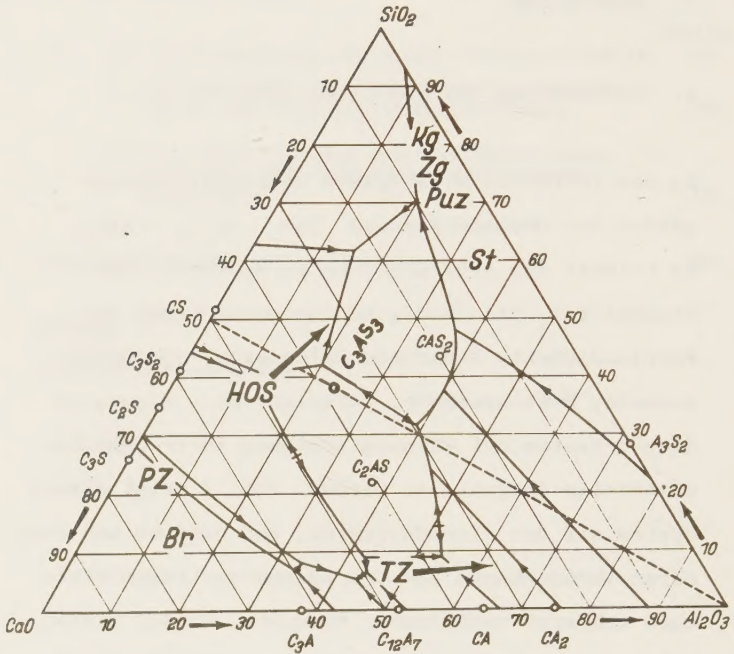


Abbildung 1: Lage der hydraulischen Bindemittel und Stoffe und der Puzzolane im System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ (aus Keil). PZ = Zementklinker, TZ = Tonerde(schmelz)-zement, HOS = Hochofenschlacke (Pfeil zu saurer HOS), Br = Braunkohlenschlacke, St = Steinkohlenschlacke und -granulat, Puz = Puzzolane, Traß, Zg = Ziegelmehl, Kg = Kieselgur (Diatomeenerde, Moler - Erde).

Die Zusammensetzung der Tonerdezemente liegt nahe am Randsystem $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, da diese Zemente im allgemeinen nur 5 - 15 % SiO_2 enthalten (Carin, 1922). Bei Untersuchungen über Tonerdezemente kann man sich daher auf dieses Randsystem beschränken. Vor allem bei der Betrachtung der Hydratationsvorgänge ist diese Beschränkung erlaubt, da die Silikate Ca_2SiO_4 und $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ bei der Erhärtung von untergeordneter Bedeutung gegenüber den Aluminaten $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ sind. Die Hydratation dieser Zemente kann daher in dem System $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ behandelt werden (Abb. 2). D'Ans und Eick bearbeiteten dieses System bei 20°C und diskutierten ausführlich die ältere Literatur. Tabelle 1 enthält die im System auftretenden stabilen und metastabilen, binären und ternären Verbindungen. Die Formeln sind neben der normalen Schreibweise in der bei der Zement- und Keramikforschung gebräuchlichen Kurzform angeführt, die auf den unten erwähnten Kürzeln für die wichtigsten Oxide beruht.

Kurzformen für Oxide :

$\text{CaO} = \text{C}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{A}$, $\text{SiO}_2 = \text{S}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{F}$, $\text{H}_2\text{O} = \text{H}$,

$\text{MgO} = \text{M}$

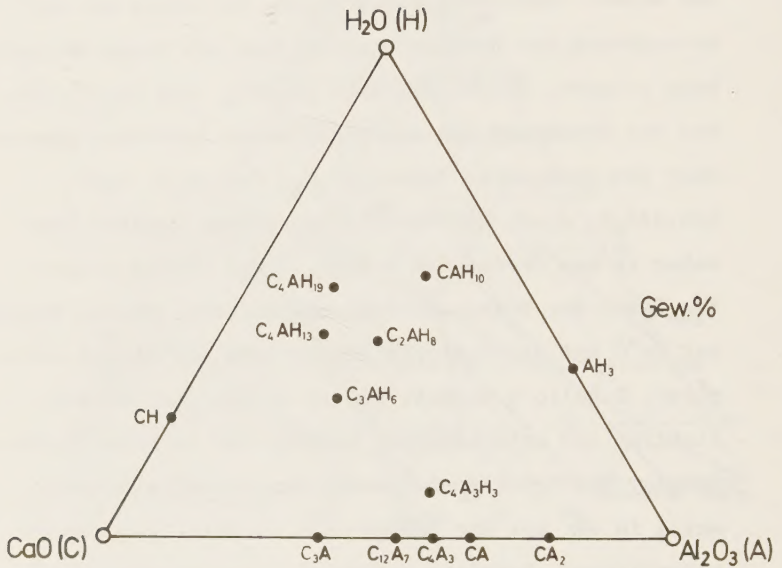


Abbildung 2 : Das System $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$
mit den darstellenden Punkten der stabilen und
metastabilen Phasen

Tabelle 1 : Die im System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ auftretenden Phasen

Chemische Formel	Kurzform
CaO	C
Al_2O_3	A
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A
$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$	C_{12}A_7
$4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$	C_4A_3 (Existenz umstritten)
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	CA
$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$	CA_2
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	CH
$\text{Al}(\text{OH})_3$	AH_3
H_2O	H

ternäre Verbindungen :

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ("Hydrogranat")	C_3AH_6
$4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3$
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$	C_4AH_{19}
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	C_4AH_{13}
$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	C_2AH_8
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	CAH_{10}

Von diesen Verbindungen sind in dem für Zementprobleme interessanten Temperaturbereich bis 60°C nur die beiden binären Verbindungen CH (Portlandit) und AH_3 (Gibbsit,

bzw. Hydrargillit) und als ternäre Verbindung das Tricalciumaluminathexahydrat C_3AH_6 stabil. Die übrigen Phasen treten nur metastabil auf, sind aber dennoch von größter Bedeutung. Das C_3AH_6 , in oxidischer Schreibweise $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$, als Strukturformel $Ca_3Al_2 \left[(OH)_4 \right]_3$, wurde erstmals von Allen & Rogers (1900) beschrieben. Es kristallisiert kubisch. Die auftretende Tracht scheint im Wesentlichen von der Bildungstemperatur bestimmt zu werden. Nach Breval (1976) bilden sich bei 20°C Ikositetraeder, bei 40°C Ikositetraeder und Tetrakisheptaeder, bei 60°C eine Kombination von Ikositetraeder, Rhombendodekaeder, Würfel und Oktaeder und bei 80°C Kombinationen von Ikositetraeder und Rhombendodekaeder. Bei den Synthesen dieser Arbeit, die im Temperaturbereich von 170 - 250°C stattfanden, bildeten sich ausschließlich Rhombendodekaeder (Abb. 24). In der Literatur finden sich recht unterschiedliche Werte für die Gitterkonstante a_0 des C_3AH_6 (Tabelle 2).

Tabelle 2 : Gitterkonstante von C_3AH_6 bei verschiedenen Bearbeitern

a_0 (Å)	Autor	Jahr
12,56	Brandenberger	1933
12,542	Köberich	1934
12,58	Thorvaldson et al.	1929
12,45	Kondo & Yamauchi	1936
12,573	Weiss & Greandjean	1964
12,572 $\pm$ 0,002	Schwarz	1967
12,5755 $\pm$ 0,0004	Kuzel	1969

Die großen Abweichungen unter den älteren Werten führt Büssel (1938) auf verschiedenen Wassergehalt der untersuchten Proben zurück. Nach den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchungen liegt die Vermutung nahe, daß die Streuung durch Verunreinigung der Syntheseprodukte, vor allem durch SiO_2 (aus den verwendeten Glasgefäßen) verursacht wird. Bei Untersuchungen an sulfathaltigen aluminatischen Bindemitteln wurden ähnliche Abweichungen der Gitterkonstante festgestellt. Es lag nahe, einen Einbau von Fremdionen zu vermuten. Orientierende Untersuchungen führten zu der Annahme eines wenn auch geringen Einbaus des Sulfations in die Struktur des C_3AH_6 . Die Struktur des C_3AH_6 erscheint dafür durchaus geeignet. Sie wurde 1933 von Brandenberger als Analogon der Granatstruktur erkannt. Eine Gegenüberstellung der Formeln von Grossular (Kalktongranat) $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ und Tricalciumaluminathexahydrat $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{(OH)}_4]_3$ zeigt bereits die Ähnlichkeit. Die Granate sind eine Gruppe von Verbindungen, die sowohl in der Natur als Bestandteile vieler Gesteine, vorzugsweise von Metamorphiten, als auch in der Technik für verschiedene Anwendungen (Lasermaterial, Halbleiter, Ferrimagnetika) eine hervorragende Rolle spielen. Allgemein können sie durch die Formel $\text{X}_3^{\text{VII}}\text{Y}_2^{\text{VI}}\text{Z}_3^{\text{IV}}\text{O}_{12}$ repräsentiert werden. In natürlichen Granaten steht X hauptsächlich für die zweiwertigen Ionen Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} und Mn^{2+} (in der Reihenfolge ihrer Häufigkeit).

Y steht für die dreiwertigen Ionen Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} und für Ti^{4+} . Die Z - Position wird in natürlichen Granaten fast ausschließlich von Si^{4+} eingenommen. Die häufigsten aus diesen Ionen gebildeten Granatendkomponenten sind :

$\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	Pyrop
$\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	Almandin
$\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	Spessartin
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	Grossular
$\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	Uwarowit
$\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	Andradit

Entsprechend ihrer bevorzugten Mischkristallbildung werden die drei ersten Granate als **Pyra l s p i t e**, die anderen als **U g r a n d i t e** bezeichnet. Zusammenfassende Arbeiten über Silikatgranate lieferten Geller (1967), Zemann (1962) und Novak & Gibbs (1971). Die Entdeckung des Ferrimagnetismus von Granaten, bei denen Si^{4+} durch Fe^{3+} ersetzt ist, durch Geller und Gilleo (1957) führte zu einer breit angelegten Forschung auf diesem Gebiet und zur Synthese zahlloser Verbindungen mit Granatstruktur. Auf die Z - Position wurden die Ionen Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , Ge^{4+} , As^{5+} , V^{5+} , auf die Y - Position Fe^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , V^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{3+} , Rh^{2+} , Sc^{2+} etc. und auf die X - Position Seltene Erden, Cd^{2+} , Na^{+} etc. eingebaut.

Die Kristallstruktur der Granate wurde von Menzer (1925) erstmals beschrieben. Neuere Verfeinerungen

lieferte u. a. Prandl (1966). Granat (im engeren Sinne) ist ein kubisches Inselsilikat und hat die Raumgruppe $O_h^{10} - Ia3d$. Eine Zelle enthält 8 Formeleinheiten. Die drei Kationen besetzen je einen speziellen Gitterkomplex, der Sauerstoff den allgemeinen. Die Anordnung der Atome zeigt Abb. 3

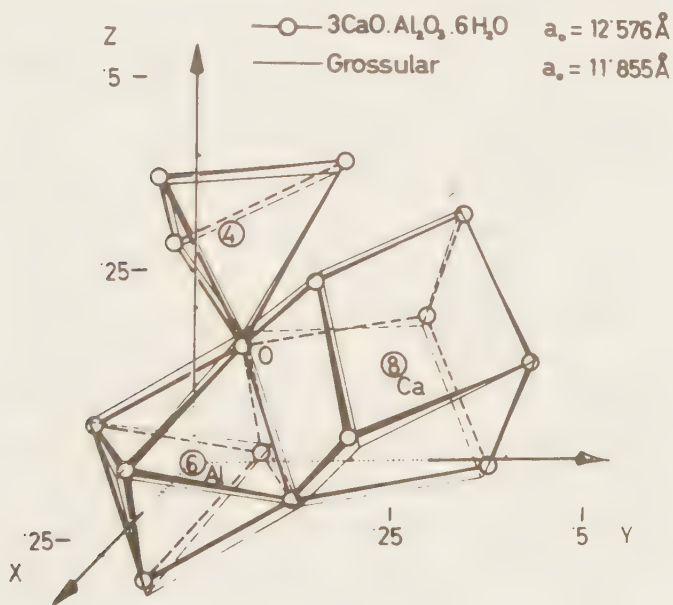


Abbildung 3 : Die Struktur von $Ca_3Al_2(OH)_{12}$,
verglichen mit der des Grossulars (nach Bartl)

Es liegt (im Falle des Grossulars) :

Al in 16a	$[0\ 0\ 0]$	mit der Punktsymm.	3i
Ca in 24c	$[1/8\ 0\ 1/4]$	"	222
Si in 24d	$[3/8\ /\ 1/4]$	"	$\bar{4}$
O in 96h	x, y, z	"	1

Die Struktur läßt sich am anschaulichsten als eine Aneinanderfügung von Koordinationspolyedern beschreiben. Das Si ist vom Sauerstoff in Form eines Tetraeders (genauer : tetragonales Bisphenoid) umgeben. Die Verknüpfung der Tetraeder erfolgt über die Kationen Al, welches seinerseits oktaedrische Umgebung hat, und Ca, das eine Achterumgebung in Form eines verzerrten Würfels besitzt.

Strukturuntersuchungen an C_3AH_6 wurden von mehreren Autoren durchgeführt : Flint et al. (1941) und Weiss & Greandjean (1964) verwendeten Pulverdaten, Cohen-Addad (1963) konnte durch Neutronenbeugung die Wasserstoffkoordinaten ermitteln, und Bartl (1969) verfeinerte die Strukturbestimmung mit Hilfe von Einkristalldaten.

Die Struktur des C_3AH_6 unterscheidet sich von der des Grossulars nur dadurch, daß die im Grossular von Si belegte 24d-Position ($3/8\ 0\ 1/4$) unbesetzt bleibt. Statt dessen befindet sich ungefähr auf den vier Außenflächen des Sauerstofftetraeders je ein Proton. Die H-Ionen besetzen ebenso wie O den allgemeinen Gitterkomplex 96h. Da der SiO_4 - Tetraeder als charakteristisches Element der Struktur fehlt, kann sie nach Weiss &

Greandjean als eine dreidimensionale Anordnung von $\text{Al}(\text{OH})_6^3$ - Ionen betrachtet werden, die untereinander durch Ca^{2+} verknüpft sind. Die Al^{3+} - Ionen sind oktaedrisch, die Ca^{2+} hexaedrisch von $(\text{OH})^-$ - Ionen umgeben.

Abb. 3 zeigt, daß sich trotz dieser unterschiedlichen Beschreibung die Grossular- und die C_3AH_6 -Struktur in der Anordnung von Ca, Al und O nur geringfügig unterscheiden. Das zeigt sich an den Ortsparametern des

Sauerstoffs bei Grossular :

$$\begin{aligned} x &= 0,0379 \pm 0,00012 \\ y &= 0,04561 \pm 0,00018 \\ z &= 0,65146 \pm 0,00019 \\ &\quad (\text{nach Prandl}) \end{aligned}$$

und bei C_3AH_6 :

$$\begin{aligned} x &= 0,0294 \pm 0,0003 \\ y &= 0,0528 \pm 0,0003 \\ z &= 0,6401 \pm 0,0003 \\ &\quad (\text{nach Bartl}), \end{aligned}$$

die sehr ähnlich sind. Die Positionen der Kationen sind bei beiden Verbindungen gleich. Zwischen C_3AH_6 und $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ gibt es eine weitgehende Mischkristallbildung (Roy & Roy, 1960), bei der die freie 24d - Position des C_3AH_6 sukzessive mit Si - Ionen besetzt wird (Hydrogranat i. e. S.). Dementsprechend erscheint der Einbau von S^{6+} auf diese Position denkbar, da S^{6+} ebenso wie Si^{4+} die tetraedrische Koordination bevorzugt. Dabei muß allerdings dafür gesorgt sein, daß die elektrische Neutralität erhalten bleibt. Dies ist nicht der Fall, wenn das $(\text{OH})_4^{4-}$ durch $(\text{SO}_4)^{2-}$ ersetzt wird, wie es dem Austausch von $(\text{OH})_4^{4-}$ durch $(\text{SiO}_4)^{4-}$

in der Hydrogranatreihe entspräche. Zum Ladungsausgleich bieten sich folgende Modelle an :

a) beim geringfügigen Einbau von S^{6+} sollte ein Ausgleich durch Leerstellen möglich sein. Für ein eingebautes S^{6+} sollte z. B. ein Ca^{2+} fehlen. Bei der großen, mit ^{24}Ca besetzten Elementarzelle der Granatstruktur ist es denkbar, daß dies in gewissem Ausmaß erlaubt sein wird, ohne die Struktur instabil zu machen.

b) Gleichzeitig mit dem Einbau des S^{6+} wird auf andere Tetraederplätze ein Ion mit einer Wertigkeit, die kleiner als 4 ist, eingeführt. Im reinen System kommt dafür nur Al^{3+} in Frage, das häufig in Silikatstrukturen in Viererkoordination auftritt (z. B. Feldspäte, Augite etc.).

c) Wenn ein S^{6+} nicht vier, sondern sechs Protonen ersetzt, bleibt auch die Neutralität gewahrt. Die hypothetische Sulfatendkomponente der Mischkristallreihe hieße dann $Ca_3Al_2O_4(SO_4)_2$.

d) Weitere Möglichkeiten des Ladungsausgleichs ergeben sich bei der Betrachtung von nicht reinen Systemen, also etwa im technischen Tonerdezement. Ca^{2+} kann durch Na^+ , Al^{3+} durch Li^+ oder Mg^{2+} ersetzt werden, wodurch sich jeweils die Summe der positiven Wertigkeiten erniedrigt. Eine von den Ionenradien her plausible Möglichkeit ist noch die alternative Besetzung der Tetraederlücken durch S^{6+} und Be^{2+} , was im Mittel vier

positive Wertigkeiten ergibt. Diadochie zwischen Si^{4+} und Be^{2+} tritt in der Natur auf, allerdings nur in geringem Umfang (Beus, 1956).

Die Tatsache, daß es sich bei C_3AH_6 im Prinzip um eine Granatstruktur handelt, führt zu dem Problem der Isomorphie- und Isotypiebeziehungen zwischen Silikaten und Sulfaten und dann weiter zu den Diadochiebeziehungen tetraedrisch koordinierter Ionen.

Die Ionen mit tetraedrischer Sauerstoffkoordination, die auf Grund ihrer Ionenradien und ihrer chemischen Eigenschaften geeignet erscheinen, Si in Silikaten zu ersetzen, bzw. die unbesetzten Tetraederplätze im C_3AH_6 einzunehmen, sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Die Ionenradien nach Ahrens, Fumi & Tosi, Shannon & Prewitt sowie Whittaker & Muntus sind beigelegt.

Es gibt eine ganze Anzahl von Verbindungen mit ZO_4 -Baugruppen, bei denen Z durch verschiedene der in Tab. 3 aufgeführten Ionen repräsentiert werden kann. Als Beispiele enthält Tab. 4 einige Strukturtypen, die als Silikate, Phosphate, Arsenate, Sulfate, Chromate und Selenate auftreten können. Die Isotypie zwischen Silikatstrukturen einerseits und Sulfat- bzw. Selenat- und Chromatstrukturen andererseits ist also keineswegs selten.

Die Beispiele ließen sich noch vermehren. Bei allen angegebenen Strukturen sind die ZO_4 -Baugruppen isoliert, bei den Silikaten spricht man von Inselstrukturen.

Tabelle 3 : Tetraedrisch koordinierte Ionen und ihre Radien nach Ahrens (A), Fumi und Tosi (C_R), Shannon und Previtt (I_R) und Whittaker und Muntus (Wh) :

Ion	A	I_R	C_R	WH
Be ²⁺	0,35	0,27	0,41	0,35
Al ³⁺	0,51	0,39	0,53	0,47
Ga ³⁺	0,62	0,47	0,61	0,55
Fe ³⁺	0,64	0,49	0,63	0,57
Si ⁴⁺	0,42	0,26	0,40	0,34
Ge ⁴⁺	0,53	0,40	0,54	0,48
P ⁵⁺	0,35	0,17	0,31	0,25
As ⁵⁺	0,46	0,335	0,475	0,42
V ⁵⁺	0,59	0,355	0,495	0,44
Cr ⁵⁺	-	0,35	0,49	0,43
S ⁶⁺	0,30	0,12	0,26	0,20
Se ⁶⁺	0,42	0,29	0,43	0,37
Cr ⁶⁺	0,52	0,30	0,44	0,38
Cl ⁷⁺	0,27	0,20	0,34	0,28

Analog zu den Silikaten gibt es auch bei den Phosphaten, Arsenaten, Sulfaten, Chromaten (VI) und Perchloraten Verknüpfungen der Tetraederbaugruppen, d.h. Z - O - Z - Bindungen. Die Möglichkeit der Polymerisation zeigt folgendes Schema :

Anion	Z^{4+} (Si, Ge)	Z^{5+} (P, As, V, Cr(V))	X^{6+} (S, Se, Cr)	Z^{7+} (Cl, J)
Verknüpfung				
Insel	$[ZO_4]^{4-}$	$[ZO_4]^{3-}$	$[ZO_4]^{2-}$	$[ZO_4]^{1-}$
Gruppen	$[Z_2O_7]^{6-}$	$[Z_2O_7]^{4-}$	$[Z_2O_7]^{2-}$	$[Z_2O_7]$
unendliche Ketten (Ringe)	ZO_{3n}^{2n-}	ZO_{3n}^{n-}	ZO_{3n}	-
Schichten (2-dimensional)	$Z_2O_{5n}^{2n-}$	$Z_2O_{5n}^{n-}$	-	-
Gerüst (3 -dim.)	$[ZO_2]_n$	-	-	-

Tabelle 4 : s. S. 16

Zu Tabelle 4 :

- (1) Hassel, Z.Krist. 63, 247, 1926
- (2) Swanson et al., Ntl. Bur. Std. Circ. 539, 8, 67, 1959
- (3) Cheng a. Zussman, Acta Cryst. 16, 767, 1963
- (4) Eckardt u. Heimbach, Naturwiss. 50, 612, 1963
- (5) Keller, Nukleonik, 5, 41, 1963
- (6) Eysel, Habilitationsschrift, Aachen 1971
- (7) Bredig, J. Phys. Chem. 46, 747, 1942
- (8) Pannetier u. Gaultier, Bull. Soc. Chim. France, 188, 1966
- (9) Gattow, Acta Cryst. 15, 419, 1962
- (10) Zachariasen u. Ziegler, Z. Krist. 80, 164, 1931

STRUKTUR	STRUKTUR-TYP	SILIKAT	PHOSPHAT, ARSENAT	SULFAT	SELENAT	CHROMAT
Zirkon	S ¹⁶	ZrSiO ₄ (1)	YPO ₄ , GdAsO ₄ (2)	Anhydrit (ähnlich) (3)	--	CaCrO ₄ (4)
Tief-K ₂ SO ₄	H ¹⁶	α _L -Ca ₂ SiO ₄ (6)	B-CaNaPO ₄ (7)	Tief-K ₂ SO ₄ (8)	Tief-K ₂ SeO ₄ (9)	Tief-K ₂ CrO ₄ (10)
Eulytin	S ¹⁵	Ba ₄ (SiO ₄) ₃ (11)	KPb ₃ (PO ₄)(SO ₄) ₂ (12)	KPb ₃ (PO ₄)(SO ₄) ₂ (12)	--	Pb ₄ (PO ₄) ₂ (CrO ₄) (14)
Na ₂ SO ₄ (V)	H ¹⁷	Ca ₂ SiO ₄ (16)	--	Ag ₂ SO ₄	Ag ₂ SeO ₄	--
Hoeberitobalit	H O ₇	SiO ₂	BPO ₄ (ähnlich) (17)	BeSO ₄ (ähnlich) (18)	--	--
Monazit		ThSiO ₄ (19)	CaPO ₄	Hoch-CaSO ₄ (20)	SrSeO ₄ (?) (22)	PbCrO ₄ (21)
Glaeserit		(Ca _{0,4} Ba _{0,6})SiO ₄ (6)	--	K ₃ Na(SO ₄) ₂ (23)	--	NaKCrO ₄ (6)
Hoch-K ₂ SO ₄		α-Oa ₂ SiO ₄ (6)	α-CaKPO ₄ (6)	Hoch-K ₂ SO ₄	Na ₂ SeO ₄ (1) (6)	Hoch-K ₂ CrO ₄ (6)
Phenakit	S ¹³	Be ₂ SiO ₄ (24)	--	--	--	Li ₂ CrO ₄ (25)
Apatit	H ⁵⁷	Ca ₁₀ (SiO ₄) ₃ (SO ₄) ₃ (F,OH) ₂ (26)	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	Ca ₃ Na ₂ (PO ₄) ₄ (SO ₄) ₂ ²² (27)	--	--
Grenat	S ¹⁴	Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃ (28)	(Ca,Na) ₃ (Mg,Mn) ₂ (29) (AsO ₄) ₃	--	--	--

Tabelle 4 : Strukturisotypen bei Silikaten, Phosphaten, Arsenaten, Sulfaten, Selenaten und Chromaten (Auswahl)

- (11) Segal, Z. Krist 123, 73, 1966
- (12) Durif, Compt. Rend. 245, 1151, 1957
- (13) Joubert et al., Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist., 89, 523, 1966
- (14) Durif, Compt. Rend. 244, 2815, 1957
- (15) Zachariassen u. Ziegler, Z. Krist. 81, 92, 1931
- (16) Dent Glasser u. Glasser, Inorg. Chem. 3, 1228, 1964
- (17) Schulze, Z. Physik. Chem., Leipzig, B 24, 215, 1934
- (18) Kokkoros, Mineral. Petrog. Mitt. 6, 116, 1958
- (19) Pabst u. Hutton, Am. Mineralogist 36, 60, 1951
- (20) Borg u. Smith, Contrib. Mineral. Petrol. 50, 1973
- (21) Nâray-Szábo u. Argay, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 40, 283, 1964
- (22) Pistorius u. Pistorius, Z. Krist. 117, 259, 1962
- (23) Bredig, J. Am. Chem. Soc. 63, 2533, 1941
- (24) Bragg u. Zachariassen, Z. Krist. 72, 518, 1930
- (25) Martin u. Durif, Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist. 87, 280, 1964
- (26) McConnell, Am. Mineralogist 22, 977, 1938
- (27) Dihn u. Klement, Z. Elektrochem. 48, 331, 1942
- (28) Prandl, Z. Krist. 123, 81, 1966
- (29) Machatschki, Z. Krist. 73, 123, 1930

Die Vernetzung endet jeweils dort, wo das entstehende Anion zur neutralen Verbindung wird. Die Verknüpfung kann um so weiter geführt werden, je geringer die Wertigkeit des Zentralions ist. Bei den Perchloraten

ist die Neutralität bereits bei der Zweiergruppe Cl_2O_7 erreicht. $[\text{SO}_4]^{2-}$ - Tetraeder können maximal zu einem Dreiering S_3O_9 bzw. zu einer unendlichen Kette $[\text{SO}_3]_n$ verknüpft sein. Dabei ähnelt die Kette der $[\text{SiO}_3]_n$ - Kette der Pyroxene und die Ringstruktur entspricht der des Benitoits $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$ (Westrick & McGillavry). Die Vernetzung der Tetraeder mit fünfwertigem Zentralatom führt bis zum schichtförmig gebauten Z_2O_5 , z. B. dem Phosphorpentoxid, dessen metastabile rhombische Modifikation dem $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ähnelt (Liebau). Die Vernetzung der SiO_4 - und GeO_4 - Tetraeder schließlich führt bis zu den dreidimensionalen Gerüsten der SiO_2 - Modifikationen und der Feldspäte. Isotypiebeziehungen wie bei den Inselstrukturen sind bei den vernetzten Strukturen kaum bekannt. Die verschiedenen ZO_4 - Gruppen bilden bei der Zusammenlagerung unterschiedliche Z - O - Z - Winkel, deren Größe von der Art des Zentralatoms abhängt. Bei dem kettenförmigen $[\text{SO}_3]_n$ beträgt der S - O - S - Winkel 122° , Polyphosphate $[\text{Me}^{1+}\text{PO}_3]_n$ haben einen mittleren P - O - P - Winkel von 130° . Bei den Pyroxenen liegen die entsprechenden Si - O - Si - Bindungswinkel bei durchschnittlich 140° (Clark et al.). Die Größe des Bindungswinkels hängt vom Ionenbindungscharakter der Z - O - Bindung ab. Dieser beträgt bei Silikaten ca. 37 %, bei Phosphaten ca. 30 %. Bei Sulfaten ist der kovalente Anteil noch größer. Damit wird

verständlich, daß es nur selten Isotypien von vernetzten Silikaten, Phosphaten und Sulfaten gibt.

Die Isotypiebeziehungen beschränken sich also fast ausschließlich auf die Strukturen mit isolierten Tetraedern. Es ergibt sich die Frage, ob es daneben noch Isomorphie zwischen Silikaten und anderen Verbindungen mit tetraedrischen Baugruppen gibt. Die diadoche Ersetzbarkeit von Si^{4+} durch Ge^{4+} sowie durch Al^{3+} und P^{5+} ist aus vielen Verbindungen bekannt. Von den Ionen, deren Wertigkeit sich um 2 Stufen von der des Si unterscheidet, ist eine solche Diadochie bisher nur selten beschrieben worden. Be^{2+} vertritt gelegentlich das Si in natürlichen Mineralien, wenn gleichzeitig Seltene Erden zum Ladungsausgleich angeboten werden (Beus, 1953). Die Diadochie erreicht nur in den seltensten Fällen einige Prozent. Ein Granat aus granitischen Pegmatiten der Iisaka - Region in Japan hat nach T. Iimori (zit. bei Beus, 1956) die Formel

$(\text{Mn}_{1,58}\text{Fe}_{0,5}\text{Ca}_{0,28}\text{Na}_{0,28}\text{Y}_{0,11})(\text{Al}_{1,45}\text{Fe}_{0,55})$
 $(\text{Si}_{2,93}\text{Be}_{0,07})\text{O}_{12}$. Weitergehende Diadochie liegt in Fluor- und Hydroxylhaltigen Mineralien vor. Hier wird SiO_4^{4-} durch BeF_4^{2-} bzw. $\text{Be}(\text{OH})_4^{2-}$ ersetzt. Literaturhinweise auf einen gekoppelten Ersatz von 2Si^{4+} durch $(\text{Be}^{2+}\text{S}^{6+})$, welcher theoretisch möglich erscheint, wurden nicht gefunden. Orientierende Versuche, die auf die Synthese eines Be^{2+} und S^{6+} enthaltenden Silikatgranats zielten, waren bisher ohne Erfolg. Als Besonderheit sei

noch erwähnt, daß das Mineral Kryolithionit $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Li}_3\text{F}_{12}$ eine Granatstruktur besitzt, bei der Li vierfach von F^- koordiniert ist. Mischkristallbildung zwischen den in Tab. 4 aufgezählten Silikaten und den isotypen Sulfaten sind dem Autor nicht bekannt. Die einzige Struktur aus Tab. 4, die wechselnde Mengen Silikat, Phosphat und Sulfat zu enthalten vermag, ist die des Apatits. Si^{4+} und S^{6+} können sowohl einzeln als auch gemeinsam den Phosphor ersetzen (Kleber & Winkhaus). Das Endglied des gekoppelten Ersatzes von P durch Si und S ist der Ellestadit $\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3(\text{F},\text{OH})_2$ (McConnell, 1937). Eine entsprechende Diadochie gibt es bei dem Phosphat NaCaPO_4 (Klement & Steckenreiter). Daneben sei noch an das von Thilo 1941 beschriebene $\text{Na}_3\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ erinnert, das Granatstruktur haben sollte, dessen Existenz aber auch von Thilo nicht mehr verifiziert werden konnte (Schwarz, 1971).

Nach diesen Überlegungen erscheint es nicht unwahrscheinlich, daß in der "entarteten" Granatstruktur des C_3AH_6 tetraedrische Ionen wie PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , CrO_4^{2-} und eventuell MoO_4^{2-} und VO_4^{3-} an die Stelle der $(\text{OH})_4^{4-}$ - Gruppen treten können. Denkbar ist eine mehr oder weniger beschränkte Mischbarkeit zwischen C_3AH_6 einerseits und den vielen Verbindungen mit Granatstruktur andererseits, die bereits bekannt sind. Ein natürlicher Mischkristall zwischen C_3AH_6 und Grossular, dem analogen Silikat, ist der Hibscht (Plazolith) $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{SiO}_4)_{1-m}(\text{OH})_{4m}$ (Hutton). Nach Roy & Roy

gibt es stabile feste Lösungen von C_3AH_6 bis $C_3AS_2H_2$. Eine deformierte Granatstruktur, die SiO_4 -, PO_4 - und $(OH)_4$ - Gruppen enthält, besitzt der Grphit (McConnell 1942, Peacor & Simmons 1972). Weitere Mischkristalle zwischen C_3AH_6 und anderen Granaten sind nicht bekannt.

2. Aufgabenstellung :

Es ist das Ziel dieser Arbeit, die Möglichkeit des Einbaus von Sulfationen (sowie CrO_4^{--} - und SeO_4^{--} - Ionen) in das C_3AH_6 - Gitter zu untersuchen. Im allgemeinen wird Mischkristallbildung einfach über die Veränderung der Gitterdimensionen nachgewiesen. Für das vorliegende Problem erschien wegen der geringen zu erwartenden Diadochie diese Methode nicht ausreichend. Es wurde versucht, auf verschiedenen Wegen Auskunft über Art, Ausmaß und Auswirkungen der Mischkristallbildung zu erhalten.

Im einzelnen wurden folgende Untersuchungen angestellt :

- a) chemische Analyse
- b) Gitterkonstantenmessung mit dem Pulverdiffraktometer
- c) Intensitätsmessung mit dem Pulverdiffraktometer
- d) Intensitätsmessung mit dem Einkristalldiffraktometer
- e) Infrarotabsorptions- und Ramanspektren
- f) Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie

Mit diesen Methoden sollten folgende Fragen beantwortet werden :

- 1.) Auf welche Gitterplätze werden die Ionen S^{6+} und Cr^{6+} eingebaut?

- 2.) Welches Ausmaß erreicht die Mischkristallbildung?
- 3.) Welchen Einfluß hat die Mischkristallbildung auf die Stabilität des C_3AH_6 ?

Zur Lösung des ersten Problems bietet sich die röntgenographische Strukturbestimmung an. In günstigen Fällen wird die geringe Anzahl von Intensitätsmessungen, die mit Pulvermethoden gewonnen werden kann, ausreichen, um zu klären, welche Strukturveränderungen durch die Mischkristallbildung erzeugt werden. Im allgemeinen wird man aber auf Einkristallmethoden zurückgreifen müssen. Es ergibt sich die Notwendigkeit der Züchtung genügend großer Einkristalle.

Weitere Hinweise auf die Position der eingebauten Ionen lassen sich mit Hilfe der Infrarot- und Ramanspektroskopie gewinnen. Mit ihrer Hilfe kann unmittelbar die Anwesenheit tetraedrischer Baugruppen in der C_3AH_6 - Struktur nachgewiesen werden. Bei gegebener Raumgruppe ist die Position dieser Baugruppe in der Struktur durch ihre Eigensymmetrie mehr oder weniger festgelegt. Intensitätsverhältnisse der Absorptionsbanden können über die Menge der eingebauten Ionen informieren. Geeigneter aber erscheinen chemische Methoden. Kolorimetrie, Absorptions- und Emissionsspektroskopie liefern in dem betrachteten Konzentrationsbereich gute Ergebnisse, Voraussetzung ist, daß die Probe nur aus den zu untersuchenden Mischkristallen besteht, oder daß es möglich ist, sie quantitativ zu bestimmen.

Bei der Analyse mit Hilfe der Elektronenstrahlmikrosonde entfällt die Notwendigkeit homogener Proben, die Auflösung ist aber begrenzt. Wegen der Feinkörnigkeit der Syntheseprodukte und der Schwierigkeit der Mikrosondenanalyse von Elementen niedriger Ordnungszahl wurde auf diese Methode verzichtet.

Die Lösung der dritten Aufgabe wurde unter zwei Aspekten angestrebt :

- a) die Ermittlung der Abhängigkeit der Mischkristallzusammensetzung von der Bildungstemperatur bei Wasserdampfsättigungsdruck;
- b) die Abhängigkeit der Zerfallstemperatur der Mischkristalle von ihrer Zusammensetzung bei einem Wasserdampfpartialdruck von einer Atmosphäre.

Die Entwässerungstemperaturen können statisch und dynamisch ermittelt werden. Da die Absolutwerte der Zerfallstemperaturen in diesem Falle nicht so interessant sind wie ihre Änderung mit der Mischkristallzusammensetzung, genügt die Differentialthermoanalyse als eine dynamische Methode, obwohl die damit ermittelten Reaktionstemperaturen stets höher als die tatsächlichen Umwandlungstemperaturen sind.

B Experimentelle Methoden

I. Die Herstellung der Proben

Der Einbau der sechswertigen Ionen in die C_3AH_6 - Struktur wurde experimentell durch Hydrothermalsynthese von C_3AH_6 in Gegenwart dieser Ionen untersucht. Die Versuche wurden nicht isobar, sondern unter Wasserdampfsättigungsdruck durchgeführt. Die Ausgangssubstanzen wurden mit einem Füllungsgrad von ca. 60 % mit destilliertem, CO_2 -freiem Wasser in 20 ml fassenden Morey - Bomben in der Nähe der oberen Stabilitätsgrenze von C_3AH_6 , also um $200^{\circ}C$, zur Reaktion gebracht. Die Ausgangssubstanzen der Synthesen sind analysenreine Reagentien oder werden aus solchen gewonnen :

Al^{3+} : frisch gefällter Bayerit ($Al(OH)_3$), dargestellt nach Schmäh & Fricke; in einigen Versuchen als $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ oder als Al_2O_3 (p.A. Merck), das sich in Gegenwart von Alkalien als ausreichend reaktionsfähig erwies.

Ca^{2+} : bei $1000^{\circ}C$ kalziniertes $CaCO_3$ (p. A. Merck), jeweils frisch hergestellt und im Exsikkator abgekühlt.

S^{6+} : Einwaage als $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (p. A., gefällt, Merck), als $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ oder als K_2SO_4 .

- Cr^{6+} : benutzt wurden CrO_3 und K_2CrO_4 (beide p. A., Merck)
- Na^+ : Na wird als NaNO_3 eingewogen. Die homogenisierte Probe muß vor der Synthese bei 800°C zur Austreibung des NO_3^- geglüht werden.
- Li^+ : wasserfreies $\text{Li}(\text{OH})$ (p. A. Merck)
- Se^{6+} : Selen sollte als $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eingesetzt werden. Da dieses nicht im Handel erhältlich ist, wurde es durch Reaktion von 96%iger H_2SeO_4 (Merck), die mit der vierfachen Menge H_2O verdünnt wurde, mit CaCO_3 hergestellt. Das Dihydrat fällt bei vorsichtigem Einengen der Lösung als nadeliger Niederschlag aus. Es wurde röntgenographisch identifiziert.

Die genannten Substanzen wurden in den gewünschten Gewichtsverhältnissen auf der Analysenwaage eingewogen. Bei der Homogenisierung der Gemische wurden verschiedene Wege beschritten. Nitrathaltige Einwaagen wurden trocken in einer Achatkugelmühle gemahlen und anschließend geglüht. Nitratfreie Substanzen wurden mit wenig H_2O versetzt und in einem Schüttelbecher solange durchgemischt, bis sie cremige Konsistenz erhielten. Dann wurden sie möglichst quantitativ in die Autoklaven umgefüllt und durch Zugießen von durch Kochen CO_2 -frei gemachtem destilliertem H_2O der gewünschte Füllungsgrad eingestellt. Die trocken gemischten Substanzen wurden nach dem Glühen

erneut gemahlen und dann ebenso behandelt wie die nitratfreien. Chromat wurde den nitrathaltigen Proben erst nach dem Glühen zugesetzt, da es sonst zu Cr^{5+} und Cr^{3+} reduziert würde.

Die Synthesen wurden bei H_2O -Sättigungsdruck durchgeführt, sind also nicht isobar. Bei den vorkommenden Synthesetemperaturen von $170 - 240^\circ\text{C}$ erstreckt sich der Druckbereich von ca. 10 bar bis 35 bar.

Die Reaktionszeiten konnten sehr kurz gehalten werden. Im allgemeinen reichten 5 - 10 Tage für die Einstellung des Gleichgewichts. Längere Versuchszeiten ergaben keine Veränderung der Reaktionsprodukte.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wird der Autoklav in Wasser abgeschreckt, geöffnet, der Inhalt abfiltriert und mit Methanol gründlich ausgewaschen.

Die auf diese Weise erhaltenen C_3AH_6 -Kristalle waren maximal 0,05 mm groß. Für Einkristalluntersuchungen wurden größere Kristalle nötig. Die Reaktionsgeschwindigkeit mußte herabgesetzt werden. Das ließ sich durch eine Trennung der Reaktionspartner und eine Verringerung ihrer Oberfläche erreichen. Das eingewogene CaO wurde in einer Tablettenpresse verdichtet. Eine zweite Tablette wurde aus der entsprechenden Menge von $\text{Al}(\text{OH})_3$ und $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hergestellt. Die Tabletten wurden zusammen mit einigen Keimkristallen und H_2O in einem Autoklaven bei 200°C 2 Monate lang behandelt. In dem inhomogenen Reak-

tionsprodukt fanden sich einige gut ausgebildete, klar durchsichtige Rhombendodeaeder von maximal 0,3 mm Durchmesser. Sie konnten für Messungen am Einkristalldiffraktometer verwendet werden.

II. Die Versuchsreihen

In die Untersuchungen wurden die sechswertigen Ionen des Schwefels, des Selens und des Chroms einbezogen. Die Diadochie sollte in den reinen Systemen $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{ZnO}$ und bei Anwesenheit von Na^+ und Li^+ sowie Be^{2+} untersucht werden. Daher wurden folgende Versuchsreihen durchgeführt :

1.) a) Die erste Synthesereihe mit Schwefel entsprach dem Schema $(3-x)\text{CaO} + 2 \text{Al}(\text{OH})_3 + x \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + n \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_3\text{AH}_6 - \text{Mischkristalle} (+ \text{weitere Phasen})$
($0 \leq x \leq 3$)

Entsprechend den Erwartungen für eine geringe Mischbarkeit wurde der größte Teil der Synthesen in den Bereich von $x = 0$ bis $x = 0,5$ gelegt. Eine Zusammenstellung aller Mischungen nach diesem Schema zeigt die Tabelle (1) des Anhangs. Sie enthält daneben die Paragenese der Reaktionsprodukte, die Synthesetemperatur und die Gitterkonstanten a_0 der Hydrogranate.

b) Durch Beifügung weiterer, geeigneter Kationen zum Ausgleich des durch das S^{6+} gestörten Ladungsgleichge-

wichts sollte eine Vergrößerung des Mischkristallbereichs erreicht werden. In einer Versuchsreihe sollte geklärt werden, ob dies durch einen gleichzeitigen Ersatz von Al^{3+} durch Li^+ und von Ca^{2+} durch Na^+ erreicht werden kann. Die Besetzung der achtfach koordinierten Position durch Na^+ und der sechsfach koordinierten durch Li^+ in Granatstrukturen ist vom Ionenradius her plausibel und ist auch in der Natur bzw. in synthetischen Produkten verwirklicht. SOBOLEV stellte in natürlichen Granaten bis zu 0,22 % Na_2O fest. Bayer synthetisierte unter anderem eine Verbindung $\text{Ca}_3\text{LiCoV}_3\text{O}_{12}$, die Granatstruktur besitzt. Es wurden Zusammensetzungen im Bereich zwischen C_3AH_6 und der (hypothetischen) Endkomponente $\text{CaNa}_2\text{Li}_2\text{S}_3\text{O}_{12}$ hergestellt. Für Mischkristalle lautet dann die Formel $\text{Ca}_{3-2x}\text{Na}_{2x}\text{Al}_{2-2x}\text{Li}_{2x}\text{S}_3\text{O}_{12-12x}\text{O}_{12}$ (mit $0 \leq x \leq 1$).

Die Synthesen dieser Art sind in Tabelle (2) des Anhangs enthalten.

c) Ein weiterer Versuch, die elektrische Neutralität bei der Mischkristallbildung zu erhalten, war der gleichzeitige Ersatz von $(\text{OH})_4^{4-}$ durch SO_4^{2-} und BeO_4^{6-} . Die hypothetische, wasserfreie Endkomponente heißt hier $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{1,5}(\text{BeO}_4)_{1,5}$. In dieser Reihe wurden nur wenige orientierende Versuche gemacht (Anhang : Tabelle 3). Das Beryllium wurde als BeO zugeführt.

2.) Die entsprechenden Versuchsreihen wurden auch mit dem Chromation durchgeführt :

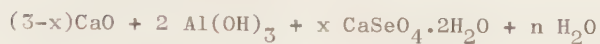
a) In der Serie, in der die Ladungsbilanz nicht berücksichtigt wurde, kam Cr^{6+} als K_2CrO_4 in die Ausgangsmischung. Ein Einfluß des K^+ auf das Granatgitter ist wegen seines Ionenradius (1,51 bei Achterkoordination nach Shannon und Prewitt) nicht zu erwarten. Andererseits dürfte das Kalium die besondere Reinheit der Syntheseprodukte dieser Serie verursacht haben, denn es scheint die Löslichkeit von CaCrO_4 zu erhöhen. Diese Verbindung erscheint im Syntheseprodukt, wenn Chromat als CrO_3 zugeführt wird, ebenso wie die Proben der Sulfathydrogranate stets, auch im Bereich der Mischkristallbildung, geringe Mengen von Anhydrit enthalten.

b) Bei der Synthese der alkalihaltigen Chromathydrogranate verwendete ich CrO_3 als Ausgangssubstanz. Es durfte erst nach dem Abrauchen des Nitrats aus dem NaNO_3 zugegeben werden, da es sich beim Erhitzen unter Bildung von Cr^{3+} und Cr^{5+} zersetzt. Die Einwaage erfolgte analog zu den Sulfatgranaten nach der Formel $\text{Ca}_{3-2x}\text{Na}_{2x}\text{Al}_{2-2x}\text{Li}_{2x}(\text{CrO}_4)_{3x}(\text{OH})_{12-12x}$ mit $0 \leq x \leq 1$. Die Chromatendkomponente heißt $\text{CaNa}_2\text{Li}_2\text{Cr}_3\text{O}_{12}$.

c) Die dritte Mischkristallreihe mit Chromat hat die Endkomponente $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{CrO}_4)_{1,5}(\text{BeO}_4)_{1,5}$. Sie ist ebenso wie die entsprechende Sulfatreihe nur durch wenige Punkte belegt (Tabelle (3)).

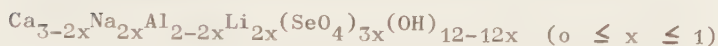
3.) Die analogen Versuchsreihen wurden auch für den Einbau von SeO_4^{2-} durchgeführt. Das Selenation wurde den Ausgangssubstanzen als $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ beigelegt.

a) ohne Ladungsausgleich :

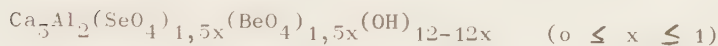


$$(0 \leq x \leq 3)$$

b) Ladungsausgleich durch Na^+ und Li^+ :



c) gekoppelter Einbau von Se^{6+} und Be^{2+} :



C Untersuchungsmethoden

I. Mikroskopische Phasenidentifikation

Vor den röntgenographischen Untersuchungen wurde der Phasenbestand mit Hilfe des Polarisationsmikroskops bestimmt. Folgende Phasen waren zu unterscheiden : Die Granatphase tritt in Form von meist gut ausgebildeten Rhombendodekaedern auf. Bei mehreren Proben konnte Doppelbrechung festgestellt werden, die auch bei natürlichen Granaten gelegentlich zu beobachten ist. Bei gekreuzten Nicols zeigten diese Mischkristalle eine teilweise Auslöschung, die an das Achsenbild von optisch einachsigen Kristallen erinnert. Die Korngröße ist innerhalb einer Probe ziemlich einheitlich. Es war festzustellen, daß bei den alkalihaltigen Proben eine bessere Kristallisation erfolgte, und daß die Chromathydrogranate besser ausgebildet waren als die Sulfat- und Selenathydrogranate.

Portlandit Ca(OH)_2 bildet farblose, gut erkennbare hexagonale Plättchen.

$\text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3$ ist leicht an den typischen, rhombischen, meist sehr großen, häufig verzwilligten, farblosen, mäßig doppelbrechenden Kristallen zu erkennen. $\text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3$ tritt neben Ca(OH)_2 über der oberen Stabilitätsgrenze von C_3AH_6 auf.

Die weiteren Phasen, die als Begleiter der C_3AH_6 - Mischkristalle gefunden wurden, sind Verbindungen der sechswertigen Ionen. Zu nennen sind :

Anhydrit $CaSO_4$: Er ist in allen sulfathaltigen Proben zumindest in Spuren zu finden. Die linealförmigen, stark doppelbrechenden Kristalle sind leicht zu identifizieren.

Calciumchromat $CaCrO_4$: Es findet sich in den kalium-freien Proben in Form kräftig gelber, isometrischer Körner, die sich von den Chromathydrogranaten durch ihre Doppelbrechung unterscheiden. Die Proben der ersten Serie, bei der das Cr als K_2CrO_4 eingewogen wurde, enthalten auch bei den stärksten Chromatüberschüssen kein $CaCrO_4$. Das nicht in C_3AH_6 eingebaute Chromat befindet sich in der Lösung. Die Erhöhung der Chromatlöslichkeit kann möglicherweise auf das K^+ oder den höheren p_H - Wert der Lösung zurückgeführt werden.

$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot nH_2O$ (Monosulfat) : Das Monosulfat tritt an der unteren Grenze der Stabilität von C_3AH_6 bei Anwesenheit von Sulfat auf. Es erscheint in Form kleiner hexagonaler Plättchen.

Bei den chromathaltigen Synthesen tritt die entsprechende Chromatverbindung $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCrO_4 \cdot nH_2O$ (Monochromat) auf. Sie ist gelb gefärbt und zeigt hexagonale Plättchenform. Der Wassergehalt der Verbindung kann je nach Luftfeuchte 12, 14 und 16 H_2O betragen (Kuzel, 1969).

Beim Röntgen bei normaler relativer Luftfeuchte lag das 14-Hydrat mit $c_0 = 29,15 \text{ \AA}$ vor. Selenathaltige Proben enthielten z. T. eine hexagonale Phase mit den Gitterkonstanten $a_0 = 5,745 \text{ \AA}$ und $c_0 = 29,15 \text{ \AA}$, die nicht näher untersucht wurde, aber wohl strukturell dem Monosulfat und dem Monochromat zuzuordnen ist.

II. Röntgenographische Untersuchungen :

Die röntgenographischen Untersuchungen wurden unter drei Aspekten durchgeführt :

1. Identifizierung der Phasen
2. Gitterkonstantenmessung
3. Strukturbestimmung

Es wurde ein Pulverdiffraktometer der Firma Philips verwendet. Mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung wurde von jeder Probe zur Identifizierung der Phasen ein Diffraktogramm im Winkelbereich von $10 - 70^\circ$ (2 θ) mit einer Winkelgeschwindigkeit von $0,5 \text{ Grad pro Minute}$ aufgenommen. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe von Vergleichsdiagrammen und, im Falle unbekannter Phasen, unter Hinzuziehung der ASTM - Kartei.

Die Messung der Gitterkonstanten der Hydrogranatmischkristalle setzte große Ansprüche an die Genauigkeit, da sich die zu beobachtenden Änderungen im Bereich von maximal $0,08 \text{ \AA}$ bewegten. Deshalb wurde ein Schritt-

schaltwerk verwendet und die Reflexe (5 2 1), (5 3 2), (6 4 0) und (6 4 2) in Schritten von $0,01^{\circ}$ abgetastet (Zählzeit 20 oder 40 sec.). Zusätzlich wurden die Reflexe (2 2 0) und (3 1 1) des als innerer Standard beim gemischten Siziliums ($a_0 = 5,4307 \text{ \AA}$) gemessen. Aus den korrigierten 2θ -Werten wurden nach dem Verfahren der kleinsten Quadrate die Gitterkonstante a_0 berechnet. Die Standardabweichung lag im allgemeinen um oder unter $0,001 \text{ \AA}$.

Die Intensitäten der Röntgenreflexe von pulverförmigen Proben wurden ebenfalls unter Verwendung des Schrittschaltwerks gemessen. Die Zählraten (Zählzeit 2 sec.) wurden auf Lochstreifen registriert. Untergrundkorrektur und Integration wurden an einem WANG-Tischrechner durchgeführt. Texturprobleme ergaben sich wegen der isometrischen Gestalt der Granate nicht.

Nachdem die Züchtung genügend großer Einkristalle gelungen war, konnte für die Strukturbestimmung ein größerer Satz von Intensitätsdaten gewonnen werden. Die Messungen wurden an einem automatischen Einkristalldiffraktometer der Firma Philips mit MoK_α -Strahlung durchgeführt.

III. Chemische Analysen :

Es wäre das Naheliegendste gewesen, das Ausmaß der Mischkristallbildung durch die chemische Analyse zu bestimmen. Die sulfathaltigen Proben waren dafür größtenteils nicht geeignet, da sie stets, wenn auch in geringen Mengen, von Anhydrit begleitet waren. Eine Abtrennung war bei diesen feinkörnigen Substanzen nicht zu bewerkstelligen. Auch die Anwendung einer Zentrifuge und von Schwereflüssigkeiten führte zu keiner quantitativen Trennung der Phasen. Außerdem liegt der Sulfatgehalt in einem für die Analyse ungünstigen Bereich, da er für eine gravimetrische Analyse zu niedrig ist, und die Nephelometrie den Ansprüchen an Genauigkeit nicht genügen konnte.

Die in Gegenwart von K^+ synthetisierten Chromathydrogranate (Serie 2a) enthalten keine die Analyse verfälschenden Beimengungen. Ihr Chromatgehalt wurde kolorimetrisch gemessen. Die Proben wurden in verdünnter HCl gelöst, und die Lösung mit Diphenylkarbazid versetzt. Dabei entsteht ein violett gefärbter Komplex. Die Absorption bei einer Wellenlänge von 530 nm wurde mit einem Zeiss - Kolorimeter gemessen und mit einer Eichkurve verglichen. Der Vergleich von Einwaage und analytisch bestimmtem Chromatgehalt zeigt im Bereich der Mischkristallbildung eine gute Übereinstimmung (Abb. 4).

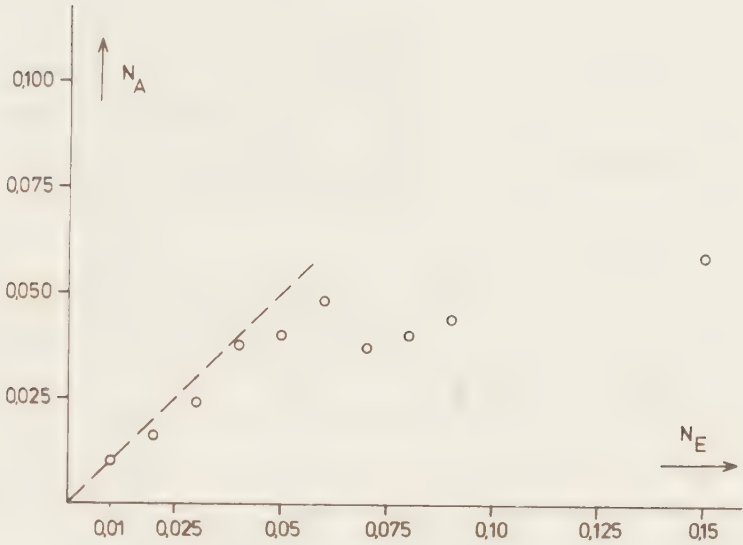


Abbildung 4 : Vergleich der Chromateinwaage mit den Analyseergebnissen

N_E : eingewogene Chromatmenge (in Atomen Cr pro Formeleinheit C_3AH_6)

N_A : Chromatgehalt nach der kolorimetrischen Analyse (Chromatatome pro Formeleinheit C_3AH_6)

IV. Thermoanalytische Untersuchungen

Die thermische Stabilität von C_3AH_6 wurde bereits mehrfach untersucht (siehe Seite 89). Die Abhängigkeit der Zerfallstemperaturen von der Zusammensetzung der Mischkristalle sollte thermoanalytisch untersucht werden, um den Einfluß des Einbaus der ZO_4 -Ionen auf die Stabilität zu ermitteln. Verwendet wurde der DUPONT 990 Thermal Analyzer mit der 1200⁰-DTA-Zelle. Dieses Gerät bietet eine gute Auflösung bei geringen Probemengen. Da bei Dehydratationsreaktionen der H_2O - Partialdruck in der Probe einen starken Einfluß auf die Reaktionstemperatur hat, mußten reproduzierbare Bedingungen geschaffen werden. Dies wurde nach der Methode von Garn erreicht. Dabei wird der Probenbehälter randvoll gefüllt, damit der freie Gasraum möglichst klein bleibt. Dann wird das Gefäß mit einem locker aufliegenden Deckelchen verschlossen. Der Deckel soll die Diffusion von H_2O aus der Probe behindern, darf aber nicht so dicht schließen, daß ein Druck im Probenraum aufgebaut wird, der den äußeren Luftdruck überschreitet. Beim Beginn der Dehydratation verdrängt der entstehende Wasserdampf die Luft aus der Probe und erfüllt den Probenraum. Auf diese Weise wird der H_2O - Partialdruck gleich dem Gesamtdruck, d. h. $p_{H_2O} = 1 \text{ atm.}$ Innerhalb der Schwankungen des äußeren Luftdrucks ist so der p_{H_2O} auf einfache Weise repro-

duzierbar. Die Reproduzierbarkeit der gemessenen Entwässerungstemperaturen war $\pm 5^{\circ}\text{C}$. Messungen bei unbedeckter Probe, also ungehinderter H_2O - Diffusion ergaben Zerfallstemperaturen, die durchschnittlich 10°C niedriger lagen als bei bedecktem Tiegel. Die Aufheizgeschwindigkeit von $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ und die Empfindlichkeit wurden bei allen Messungen beibehalten.

V. Schwingungsspektroskopie :

Infrarotabsorptions- und Ramanspektren gelten als sehr direkte Möglichkeiten, Informationen über Kristallstrukturen, Koordinations- und Bindungsverhältnisse zu bekommen. Für die hier behandelten Probleme erschienen die beiden Methoden sehr aufschlußreich. Die Messungen konnten vom Autor nicht persönlich durchgeführt werden. Die IR - Spektren wurden unter Verwendung von KBr - Preßlingen mit dem Beckman-IR-Spektralphotometer IR 10 im Spektralbereich von 300 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} aufgenommen.

Die Ramanspektren entstanden an dem Ramanspektrometer CARY 82 unter Verwendung eines Argon- und eines Kryptonionenlasers der Firma SPECTRA PHYSICS. Die Wellenlängen der anregenden Strahlung waren 488 nm und 647,1 nm mit einer Leistung von 250 mW.

D Ergebnisse

I. Die Gitterkonstanten der C_3AH_6 - Mischkristalle :

Die Messungen der Gitterkonstanten der Granatphasen ergaben deutliche Abweichungen von dem für das reine C_3AH_6 ermittelten Wert von $a_0 = 12,575 \text{ \AA}$. Die Abweichungen zeigten einen klaren Zusammenhang mit der Einwaage an sechswertigen Ionen. Bei allen 3 untersuchten Ionenarten sinkt a_0 und damit das Zellvolumen mit zunehmender Einwaage von Z^{6+} sehr schnell bis zu einem Minimalwert, der bereits bei geringem Z^{6+} - Gehalt erreicht wird. Durch eine Erhöhung des Z^{6+} - Angebots läßt sich keine weitere Verringerung des Zellvolumens mehr erreichen. Die Schrumpfung der Zelle erfolgte unter Beibehaltung der kubischen Symmetrie. Auch eine Raumgruppenänderung war nicht zu beobachten. Die Erhaltung der Kristallklasse gilt zumindest bezüglich des röntgenographisch Feststellbaren. Die häufig beobachtete Doppelbrechung der Granatphasen zeigt dagegen eine dem kubischen System widersprechende Anisotropie.

1a.) Die Gitterkonstantenänderung bei der alkali-freien Sulfatserie.

Die Gitterkonstanten a_0 der Granate der Syntheserie (1a) als Funktion der Sulfateinwaage sind in Abb. 5a

dargestellt. Die Abnahme von a_0 ist im Bereich bis 0,1 Atome S/Formeleinheit C_3AH_6 sehr stark. Sie beträgt etwa 0,025 Å pro 0,1 S^{6+} . Bei über 0,1 S^{6+} steigender Einwaage sinkt a_0 nur noch langsam. Ab 0,3 S^{6+} wird die Streuung der Meßpunkte groß. In diesem Bereich ist die Sättigung des C_3AH_6 erreicht. Die Streuung entsteht durch die Temperaturabhängigkeit des maximal möglichen Sulfateinbaus (siehe unten).

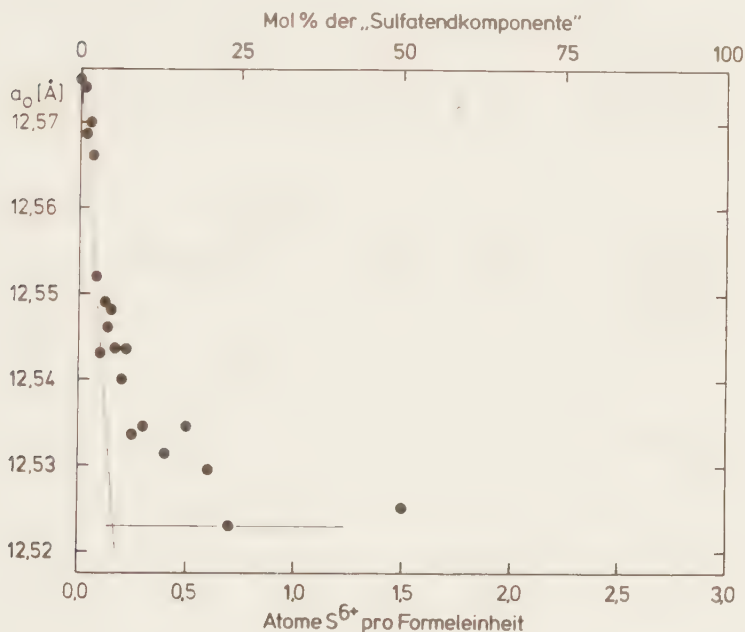


Abbildung 5a : Gitterkonstanten der C_3AH_6 -Mischkristalle beim Einbau von S^{6+} (ohne Ladungsausgleich)

Der niedrigste Wert von a_0 beträgt 12,523 Å. Die im Bereich der starken Gitterkonstantenabnahme liegenden Meßpunkte repräsentieren mit einiger Sicherheit Mischkristalle, die nicht mit S^{6+} gesättigt sind, bei denen also Sulfateinwaage und tatsächlicher Sulfatgehalt der Mischkristalle weitgehend übereinstimmen. Eine durch diese Punkte gelegte Kurve entspricht daher der Abhängigkeit von Sulfatgehalt und Gitterkonstante. In erster Näherung kann ein linearer Zusammenhang angenommen werden. In den Grenzgebieten einer Mischkristallreihe wurde in vielen Fällen eine Abweichung von der Linearität festgestellt.

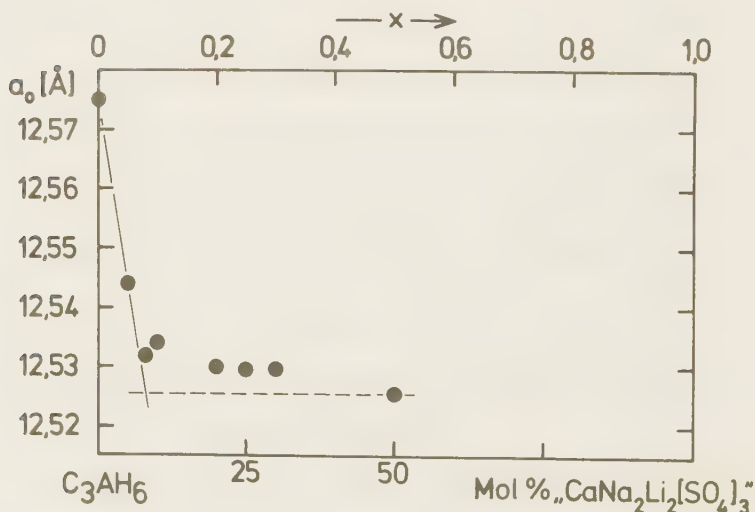


Abbildung 5b : Gitterkonstanten der Mischkristalle im System C_3AH_6 - "CaNa₂Li₂(SO₄)₃"

Diese deutet sich auch hier an. Um einen Anhaltspunkt für das Maximum der Mischkristallbildung zu erhalten, wurde durch die Meßpunkte in dem steil abfallenden, annähernd linearen Bereich eine Ausgleichsgerade gezogen und bis zu dem Ordinatenwert der niedrigsten beobachteten Gitterkonstante verlängert. Der dazugehörige Abszissenwert stellt dann einen mit Sicherheit erreichten Sulfatgehalt der Mischkristalle dar. Er liegt bei etwa 0,18 Atomen S^{6+} in der Formeleinheit C_3AH_6 . Da die Elementarzelle der Granatstruktur 8 Formeleinheiten enthält, werden demnach $8 \cdot 0,18 = 1,44$ Schwefelatome in die Elementarzelle eingebaut, d. h., daß von den 24 d-Positionen im Mittel 1,44 mit einem Schwefelatom besetzt sind. Dies ist ein Minimalwert, der nur dann gilt, wenn die rechts der Ausgleichsgeraden liegenden Meßpunkte von Mischkristallen stammen, deren Sulfatgehalt geringer als die Sulfateinwaage ist. In diesem Falle müßte das nicht eingebaute Sulfat in anderer Form vorliegen. Tatsächlich enthalten alle Proben Anhydrit, ihr Sulfatgehalt kann daher nicht der Einwaage entsprechen. Der durch die Ausgleichsgerade gewonnene Schätzwert für die Grenzmischkristallzusammensetzung stellt deswegen eine zulässige Näherung dar.

1 b.) Die Gitterkonstantenänderung bei der Sulfatserie mit Ladungsausgleich durch Na^+ und Li^+ .

Die Gitterkonstanten der nach dem Schema $Ca_{3-2x}Na_{2x}Al_{2-2x}Li_{2x}(SO_4)_{3x}(OH)_{12-12x}$ eingewogene Sulfatreihe

(1b) sind in Abb. 5b enthalten. Hier ist a_0 gegen den Wert x aufgetragen. Die minimale Gitterkonstante ist 12,5255 Å. Eine wie oben durchgeführte Interpolation ergibt mit $x = 0,1$ einen Anhaltspunkt für die Grenzmischkristallzusammensetzung. Das entspricht 0,3 Atomen S^{6+} in der Formeleinheit oder 2,4 Atomen in der Elementarzelle (10 % der 24d - Positionen sind besetzt). Daß trotz des höheren Einbaus die Gitterkonstante nicht so klein wird wie bei der alkalifreien Reihe, ist ein Hinweis, daß tatsächlich ein gekoppelter Ersatz in der angenommenen Art stattfindet, und die für Ca und Al eintretenden, relativ großen Ionen Na^+ und Li^+ die Gitterschrumpfung verringern.

Die Meßpunkte der nach dem Schema $Ca_3Al_2(SO_4)_{1,5x}(BeO_4)_{1,5x}(OH)_{12-12x}$ synthetisierten Hydrogranate (Serie 1 c) sind nicht dargestellt. Die geringe Zahl der Versuche erlaubt nur den Schluß, daß die Mischkristallbildung durch die Anwesenheit von Be^{2+} nicht wesentlich verändert wird.

2a.) Die Gitterkonstantenänderung bei der Chromatserie ohne Ladungsausgleich durch Na^+ und Li^+

Abb. 6a enthält die Gitterkonstanten der C_3AH_6 -Mischkristalle als Funktion der Einwaage von Cr^{6+} . Die lineare Abnahme von a_0 ist deutlich.

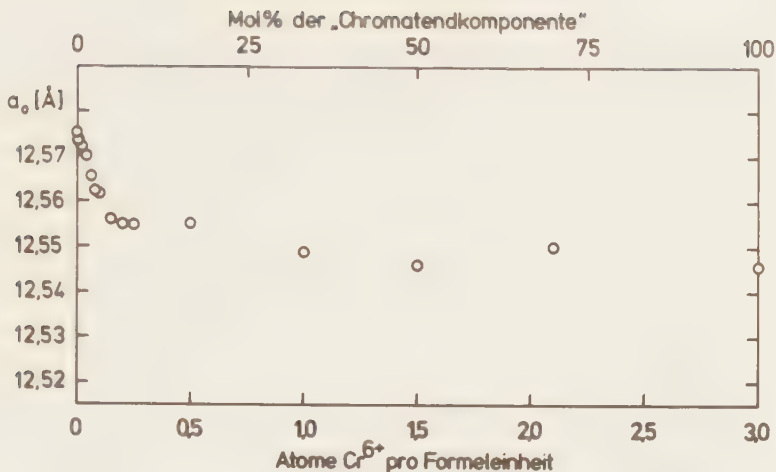


Abbildung 6a : Gitterkonstanten der C_3AH_6 - Mischkristalle beim Einbau von Cr^{6+} als Funktion der Einwaage von Cr^{6+}

Von den Proben dieser Serie konnte der Chromatgehalt analytisch bestimmt werden, da die Proben frei von störenden Phasen waren. In Abb. 6b sind die a_0 gegen die Analysenergebnisse aufgetragen. Im Rahmen der Genauigkeit der Analyse kann ein linearer Zusammenhang von a_0 und Chromatgehalt festgestellt werden. Abb. 4 zeigt, daß im Bereich der nicht an Cr^{6+} gesättigten Mischkristalle eine gute Übereinstimmung von Einwaage und Analyse besteht. Es ist nur eine leichte Verringerung des Chromatgehalts der Mischkristalle gegenüber dem durch die Einwaage vorgegebenen zu beobachten.

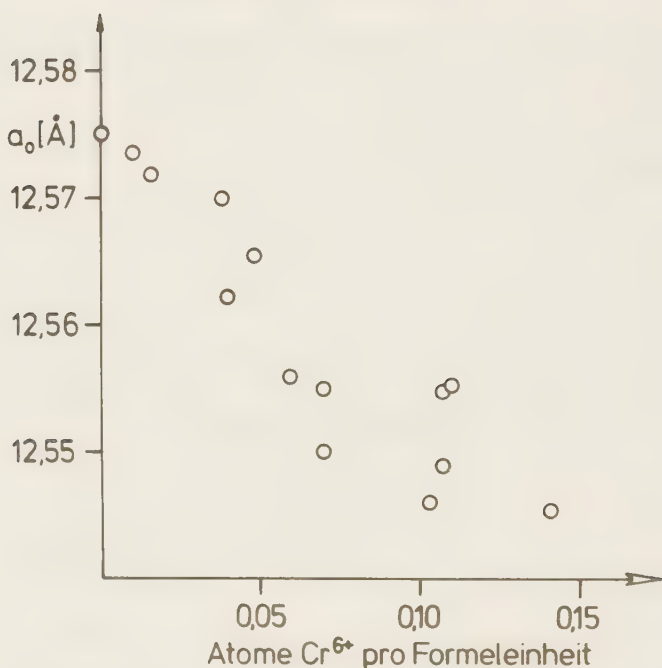


Abbildung 6b : Gitterkonstanten der C_3AH_6 - Mischkristalle beim Einbau von Cr^{6+} (ohne Ladungsausgleich durch Na^+ und Li^+) als Funktion des analytisch bestimmten Chromatgehalts

Der höchste gemessene Chromatgehalt beträgt 0,14 Atome pro Formeleinheit. Bei der Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der Grenzmischkristallzusammensetzung (siehe unten) zeigte sich, daß bei Erhöhung der Bildungstemperatur ein noch weiter gehender Chromateinbau möglich ist, der bei $240^\circ C$ zu einem a_0 von $12,511 \text{ \AA}$

führt. Das entspricht einem extrapolierten Chromatgehalt von 0,4 Atomen pro Formeleinheit oder 3,2 Atomen Cr^{6+} in der Elementarzelle. Damit sind 15 % der 24 d-Positionen besetzt.

2b.) Die Gitterkonstantenänderung bei der Chromatserie mit Ladungsausgleich durch Na^+ und Li^+

Die Gitterkonstanten der in Gegenwart von Na und Li synthetisierten Chromathydrogranate sind in Abb. 6c gegen den Gehalt an Chromatendkomponente aufgetragen.

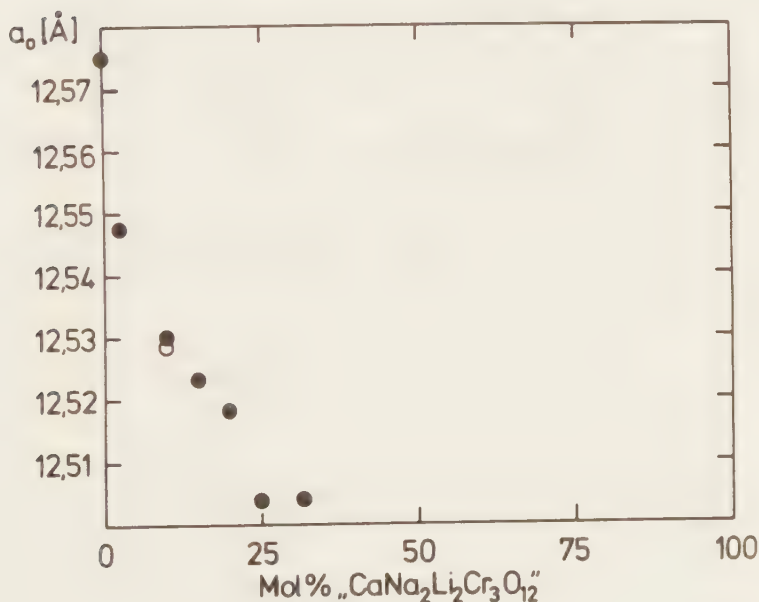


Abbildung 6c : Gitterkonstanten der C_3AH_6 - Mischkristalle im System C_3AH_6 - $\text{CaNa}_2\text{Li}_2\text{Cr}_3\text{O}_{12}$

Das Minimum von a_0 liegt bei $12,504 \text{ \AA}$. Eine Gerade durch die Meßpunkte für reines C_3AlH_6 und die ersten beiden Meßpunkte der Mischkristalle (5 bzw. 10 Mol%) schneidet die Horizontale für $a_0 = 12,504 \text{ \AA}$ bei 16 Mol% des Chromatendgliedes. Da von dieser Serie keine chemischen Analysen gemacht werden konnten, muß dieser Wert als Grenze der Mischkristallbildung gelten. Er entspricht $0,48$ Atomen Cr^{6+} in der Formeleinheit bzw. $3,48 \text{ Cr}^{6+}$ in der Elementarzelle. Etwa ein Sechstel der $24d$ - Position ist besetzt. Bei den berylliumhaltigen Synthesen ist die Verringerung der Gitterkonstanten sehr gering. Vorbehaltlich genauerer Untersuchungen kann gesagt werden, daß unter den betrachteten Bedingungen eine Mischkristallbildung C_3AlH_6 - $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{Cr},\text{Be})_3\text{O}_{12}$ nur in sehr geringem Ausmaß besteht.

3. Die Gitterkonstantenänderungen bei den Selenatserien :

In Abb. 7 sind die Gitterkonstanten der aus selenathaltigen Ausgangszusammensetzungen synthetisierten Hydrogranate gegen die Zahl der Selenatome pro Formeleinheit aufgetragen. Das Diagramm enthält die Meßpunkte der Synthesereihen mit und ohne Ladungsausgleich durch Na und Li. Bei den alkalifreien Proben sinkt die Gitterkonstante mit zunehmender Se^{6+} - Einwaage nur bis $12,560 \text{ \AA}$. Dieser Wert wird bei

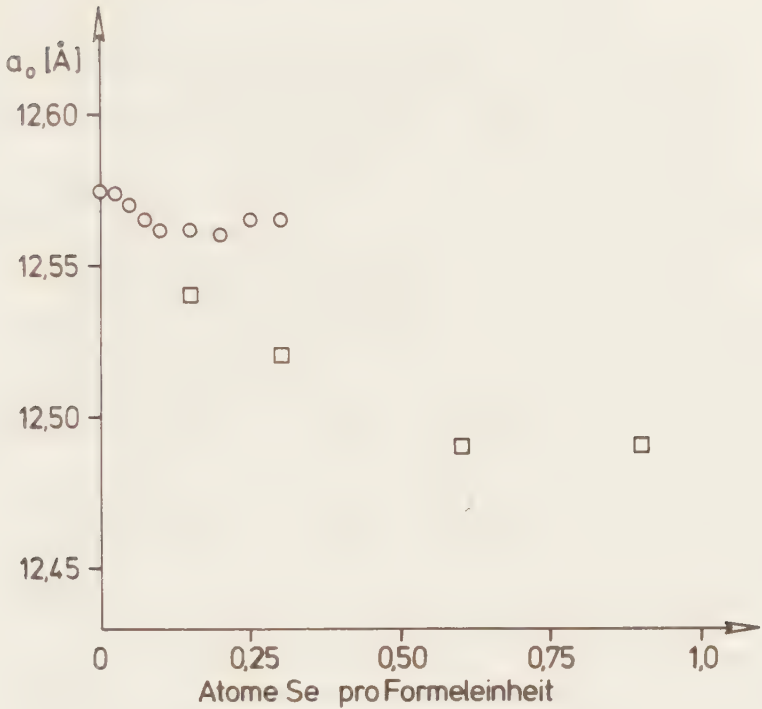


Abbildung 7 : Gitterkonstanten der selenathaltigen C_3AH_6 - Mischkristalle

○ = ohne Alkalien

□ = mit Ladungsausgleich durch Na^+ und Li^+

0,1 Selenationen in der Formeleinheit oder 0,8 in der Elementarzelle erreicht. Die zweite Mischkristallreihe gemäß $Ca_{3-2x}Na_{2x}Al_{2-2x}Li_{2x}(SeO_4)_3(OH)_{12-12x}$ führt zu einem minimalen a_0 von 12,490 Å. Interpolation durch die wenigen Meßpunkte läßt auf einen

Grenzmischkristall mit etwa $0,35 \text{ Se}^{6+}$ in der Formeleinheit oder $2,8 \text{ Se}^{6+}$ in der Elementarzelle schließen. Die 24d - Position ist zu 12 % besetzt.

II. Interpretation der Gitterkonstantenänderung

Eine bloße Veränderung der Gitterkonstanten von Substanzen bei verschiedener Ausgangszusammensetzung beinhaltet noch keinen Hinweis auf die Art der Mischkristallbildung, die diese Änderung hervorruft. So könnte, wie schon oben erwähnt, ein Einbau von Al^{3+} auf die Tetraederzentren ebenso eine Änderung von a_0 hervorrufen wie der postulierte Einbau der sechswertigen Ionen. Wenn man den Einfluß kennt, den die Besetzung eines bestimmten Gitterplatzes durch ein Ion mit bekanntem Ionenradius auf die Gitterkonstanten ausübt, sollte man entscheiden können, welche von verschiedenen Möglichkeiten eines diadochen Ersatzes in einem Gitter am plausibelsten ist. Bei Granaten läßt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Gitterkonstante a_0 und der Besetzung der drei verschiedenen koordinierten Gitterplätze feststellen. Im Folgenden sei $\text{X}_3\text{Y}_2\text{Z}_3\text{O}_{12}$ die allgemeine Formel der Granate und $r(\text{X})$, $r(\text{Y})$ und $r(\text{Z})$ seien die Radien der Ionen X, Y und Z. Berechnungen über den Zusammenhang von a_0 mit $r(\text{X})$ und $r(\text{Y})$ wurden bisher von mehreren Autoren angestellt. Gnevushev et al. (zitiert bei McConnell

1966) erhielten folgende lineare Funktion für a_o :

$$a_o = 9,125 + 1,560 r(X) + 2,000 r(Y)$$

Nach McConnell ergibt diese Gleichung recht große Abweichungen zwischen beobachtetem Wert a_{obs} und berechnetem Wert a_{calc} . Bertaut und Forrat errechneten unter Verwendung der Goldschmidtschen Ionenradien eine weitere Gleichung :

$$a_o = 9,223 + 1,407 r(X) + 1,964 r(Y)$$

Mit den Ahrens'schen Radien erhielt McConnell (1966) die lineare Funktion

$$a_o = 9,900 + 1,212 r(X) + 1,464 r(Y)$$

Novak und Gibbs (1971) verwendeten den von Shannon und Prewitt (1969) vorgeschlagenen Satz von "Effektivradien", der sich durch die Berücksichtigung der Koordination und des Spinzustandes auszeichnet. Ihre Regressionsformel lautet :

$$a_o = 9,04 + 1,61 r(X) + 1,89 r(Y)$$

Sie erhielten damit einen multiplen linearen Korrelationskoeffizienten $R = 0,996$.

Alle diese Autoren arbeiteten nur mit den zwei Variablen $r(X)$ und $r(Y)$, da sie sich bei ihren Betrachtungen auf Silikatgranate beschränkten, $r(Z)$ also konstant war.

Um auch die Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der dritten Variablen $r(Z)$ feststellen zu können, entnahm ich der Literatur die Daten von 38 Granaten mit den Z - Kationen Si^{4+} , Ge^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , V^{5+} , As^{5+} und Ga^{3+} . Nach der Methode der kleinsten Quadrate wurden die Parameter a, b, c und d der Gleichung

$$a_0 = a + b r(X) + c r(Y) - d r(Z)$$

mit Hilfe des Tischrechners WANG 600 berechnet. Ich verwendete die Ionenradien nach Ahrens, nach Fumi und Tosi (aus Shannon und Prewitt), die "effective radii" von Shannon und Prewitt und die von Whittaker und Muntus modifizierte Effektivradien. Das Ergebnis waren folgende Funktionen :

a) Ahrensradien :

$$a_0 = 9,43 + 1,28 r(X) + 0,93 r(Y) + 1,85 r(Z)$$

Standardabweichung der a_{calc} : $s = 0,06$

Korrelationskoeffizient : $R = 0,949$

b) "crystal radii" nach Fumi und Tosi :

$$a_0 = 8,254 + 1,348 r(X) + 1,662 r(Y) + 1,995 r(Z)$$

$s = 0,027$

$R = 0,991$

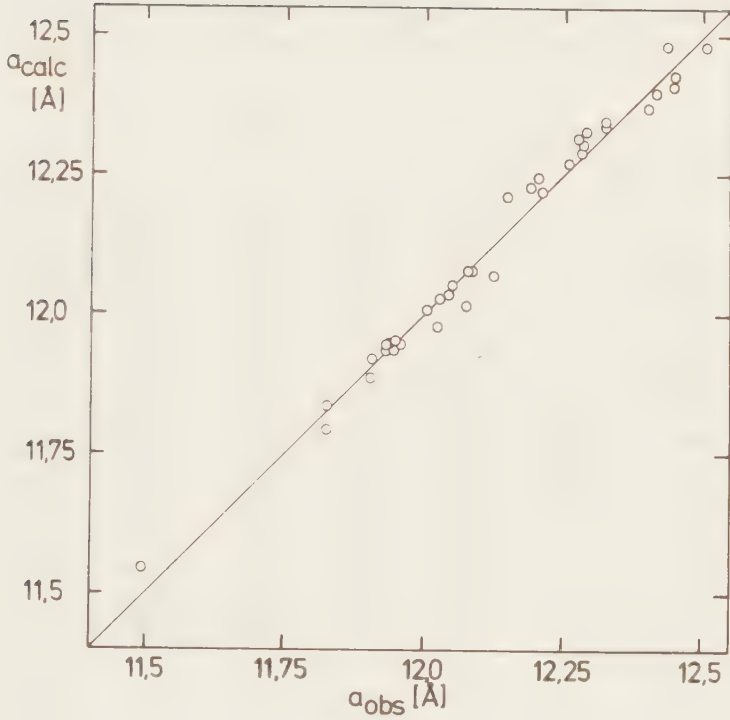


Abbildung 8 : Vergleich der gemessenen Granatgitterkonstanten a_{obs} mit den aus den Ionenradien nach Shannon und Previtt berechneten Gitterkonstanten a_{calc}

Tabelle 5 : Vergleich der Gitterkonstanten, die aus den Ionenradien nach Ahrens (A), Fumi und Tosi (C_R), Shannon und Prewitt (I_R) und Whittaker u. Muntus (Wh) berechnet wurden, mit den beobachteten Gitterkonstanten a_{obs}

Zusammensetzung

des Granats	a_{obs}	A	C_R	I_R	Wh
$\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	12.277	12.303	12.311	12.315	12.319
$\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	12.291	12.316	12.325	12.329	12.332
$\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	12.414	12.393	12.392	12.398	12.396
$\text{Tb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	12.447	12.406	12.406	12.411	12.404
$\text{Mn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	12.043	12.017	12.036	12.035	12.040
$\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	12.504	12.438	12.475	12.481	12.496
$\text{Cd}_3\text{Cr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	12.213	12.244	12.217	12.219	12.220
$\text{Cd}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	12.191	12.235	12.224	12.228	12.220
$\text{Cd}_3\text{Fe}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	12.261	12.253	12.266	12.270	12.269
$\text{Mn}_3\text{Cr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	12.027	12.026	12.028	12.027	12.040
$\text{Mn}_3\text{Fe}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	12.087	12.036	12.078	12.077	12.089
$\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	11.901	11.914	11.887	11.884	11.894
$\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	12.077	12.123	12.075	12.077	12.074
$\text{Mn}_3\text{V}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	12.125	12.129	12.070	12.069	12.073
$\text{Cd}_3\text{Rh}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	12.285	12.291	12.300	12.303	12.302
$\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	12.325	12.296	12.342	12.347	12.333
$\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	12.325	12.280	12.334	12.338	12.334
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	12.120	12.158	12.143	12.145	12.138
$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	11.906	11.941	11.921	11.919	11.925

Fortsetzung Tabelle 5 :

$\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	11.931	11.954	11.934	11.933	11.938
$\text{Tm}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	11.957	11.967	11.948	11.946	11.951
$\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	12.074	12.044	12.015	12.015	12.015
$\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	12.204	12.260	12.243	12.246	12.243
$\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	12.401	12.376	12.365	12.370	12.359
$\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{12}$	11.495	11.532	11.553	11.545	11.565
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	11.851	11.954	11.863	11.861	11.861
$\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	12.054	12.075	12.054	12.054	12.056
$\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	11.999	12.066	12.005	12.003	12.008
$\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{12}$	11.943	11.929	11.937	11.935	11.797
$\text{Cd}_3\text{Ga}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	11.932	12.031	11.945	11.943	11.943
$\text{Cd}_3\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	12.023	12.143	11.979	11.977	11.976
$\text{Cd}_3\text{Mn}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	11.987	12.069	11.995	11.993	11.992
$\text{Na}_3\text{Cr}_2\text{As}_3\text{O}_{12}$	12.150	12.115	12.208	12.211	12.217
$\text{Ca}_2\text{NaZn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$	12.45	12.47	12.424	12.428	12.430

c) "effective ionic radii" nach Shannon und Prewitt :

$$a_0 = 8,905 + 1,373 r(X) + 1,678 r(Y) + 2,023 r(Z)$$

$$s = 0,029$$

$$R = 0,991$$

d) Ionenradien nach Whittaker und Muntus

$$a_0 = 8,652 + 1,286 r(X) + 1,628 r(Y) + 1,979 r(Z)$$

$$s = 0,032$$

$$R = 0,988$$

In der Tabelle (5) sind die beobachteten a_0 und die nach den Gleichungen (a) bis (d) einander gegenübergestellt.

In Abb. (5) sind die nach Gleichung (c) berechneten a_{calc} gegen die a_{obs} aufgetragen.

Bei den Hydrogranaten, die kein Z - Ion enthalten, läßt sich mit Hilfe dieser Gleichungen aus a_{obs} und den Radien $r(X)$ und $r(Y)$ die "Größe der Tetraederlücke" berechnen (Tabelle 6).

Wie nicht anders zu erwarten, ist diese Lücke wesentlich größer als die Radien der in anderen Granaten diesen Platz besetzenden Ionen. Außerdem ist die Größe der Lücke von den Ionenradien der sechs- und achtfach koordinierten Ionen abhängig und wird im wesentlichen von der Größe des achtfach koordinierten bestimmt. Ein statistischer Einbau von Ionen in diese Lücke muß den "mittleren Radius" der Lücke in Richtung auf den Radius

Tabelle 6 : Berechnung des "Radius der Tetraederlücke" in Hydrogranaten unter Verwendung der Radien von Shannon und Prewitt

Formel	r(X)	r(Y)	a _{obs}	berechnetes r(Z)
Ca ₃ Al ₂ (OH) ₁₂	1,12	0,53	12,575	0,611
Ca ₃ Cr ₂ (OH) ₁₂	1,12	0,615	12,699	0,602
Sr ₃ Al ₂ (OH) ₁₂	1,25	0,53	13,039	0,752
Sr ₃ Ga ₂ (OH) ₁₂	1,25	0,62	13,157	0,735
Sr ₃ Cr ₂ (OH) ₁₂	1,25	0,615	13,148	0,735
Sr ₃ Fe ₂ (OH) ₁₂	1,25	0,64	13,22	0,750
Ba ₃ Al ₂ (OH) ₁₂	1,42	0,53	13,16	0,695

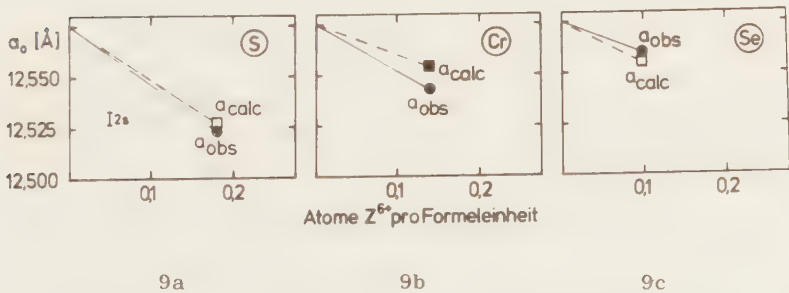


Abbildung 9 : Vergleich der Gitterkonstanten der Grenzmischkristalle (a_{obs}) mit den unter Verwendung der Ionenradien von Shannon und Prewitt aus der extrapolierten Grenzmischkristallzusammensetzung berechneten a_{calc} .

- a) Sulfatreihe ohne Ladungsausgleich (1a)
- b) Chromatreihe " " (2a)
- c) Selenatreihe " " (3a)

dieser Ionen hin verändern. Die resultierende Gitterkonstante kann dann wieder mit Hilfe der Regressionsgleichung berechnet werden. Falls die Mischkristallbildung der Vegard'schen Regel annähernd folgt und tatsächlich in der angenommenen Art erfolgt, sollten diese berechneten a_0 und die gemessenen a_0 der Mischkristalle innerhalb der doppelten Standardabweichung der Regressionsformel übereinstimmen. Für die experimentell bestimmten Grenzmischkristalle wurden aus den gemittelten Ionenradien Gitterkonstanten berechnet und mit den beobachteten verglichen. Die Abbildungen (9a, b, c) zeigen diesen Vergleich für die drei Mischkristallreihen ohne Ladungsausgleich durch Alkalien. Bei den Sulfat- und Selenatgranaten ist die Abweichung ausreichend klein, bei dem chromathaltigen Grenzmischkristall beträgt die Differenz $0,011 \text{ \AA}$, das ist etwa das Dreifache der Standardabweichung. Die Übereinstimmung bei den alkalihaltigen Serien ist deutlich schlechter. Die berechneten Werte für Mischkristalle nach dem Schema $\text{Ca}_{3-2x}\text{Al}_{2-2x}\text{Na}_{2x}\text{Li}_{2x}(\text{ZrO}_4)_3(\text{OH})_{12-12x}$ liegen höher als die beobachteten. Nimmt man an, daß das große Lithiumion ($0,74 \text{ \AA}$) nicht auf den Aluminiumgitterplatz eingebaut wird und nur das Natrium den Ladungsausgleich besorgt, liegen die berechneten Werte unter den gemessenen (Abb. 10 a,b,c). Möglicherweise werden Na und Li nicht im Verhältnis 1 : 1 eingebaut. Eine Überprüfung durch chemische Analyse ergab tatsächlich einen Überschuß an Na gegenüber Li.

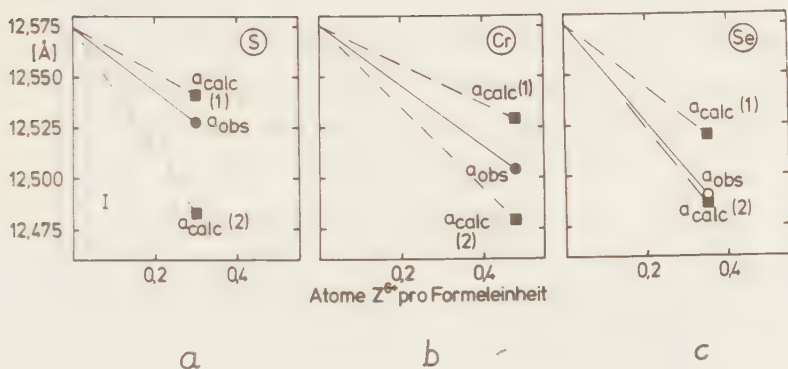


Abbildung 10 : Vergleich der Gitterkonstanten der Grenzmischkristalle (a_{obs}) mit den unter Verwendung der Ionenradien von Shannon und Prewitt aus der extrapolierten Grenzmischkristallzusammensetzung berechneten $a_{\text{calc}}(1)$ und $a_{\text{calc}}(2)$.

$a_{\text{calc}}(1)$ Ladungsausgleich ausschließlich durch Na^+

$a_{\text{calc}}(2)$ Ladungsausgleich durch Na und Li

a) Sulfatserie 1b

b) Chromatserie 2b

c) Selenatserie 3b

Der Einbau des gegenüber S^{6+} und Cr^{6+} mit 0,39 recht großen Al^{3+} - Ions auf die 24d - Position müßte nach diesen Berechnungen eine Gitterkonstantenabnahme ergeben, die deutlich flacher als die beobachtete verläuft. Damit wird die Möglichkeit sehr unwahrscheinlich, daß anstelle des angenommenen Einbaus der sechswertigen Ionen eine Mischkristallbildung des C_3AH_6 mit einer hypothetischen Aluminatendkomponente erfolgt.

Die Regressionsgleichung kann auch umgekehrt zur Bestimmung der Menge eines eingebauten Ions geeignet sein, wenn die Position dieses Ions und die restlichen Bestimmungsstücke bekannt sind. Für das Beispiel der Chromatserie ohne Ladungsausgleich (2a), bei der chemische Analysen des Chromgehalts vorliegen, wurde eine entsprechende Berechnung durchgeführt, und die Ergebnisse mit der Analyse verglichen. Die berechneten Chromgehalte liegen im Streubereich der chemischen Analyse. Diese Methode der Berechnung des Chemismus kann auch für die alkalifreien Sulfat- und Selenatreihen (1a und 3a) übernommen werden. Man erhält damit für die Grenzmischkristalle (mit dem niedrigsten a_o - Wert) folgende Sulfat-, Chromat- und Selenatgehalte N_S bzw. N_{Cr} und N_{Se} (Atome pro Formeleinheit C_3AH_6) :

a) Sulfatserie : $a_{min} = 12,523 \text{ \AA}$ $N_S = 0,17$

b) Chromatserie: $a_{min} = 12,543 \text{ \AA}$ $N_{Cr} = 0,30$

c) Selenatserie: $a_{min} = 12,560 \text{ \AA}$ $N_{Se} = 0,08$

Diese Werte stimmen recht gut mit den oben durch Extrapolation ermittelten Werten des Z^{6+} - Gehaltes der Grenzmischkristalle überein. Für die anderen Mischkristallreihen mit ihrer mehrfachen Diadochie kann selbstverständlich eine derartige Berechnung nicht durchgeführt werden.

III. Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen

Wenn in der C_3AH_6 - Struktur die unbesetzten Tetraederplätze mit den sechswertigen Ionen besetzt werden, müssen im IR-Absorptions- oder Ramanspektrum die Banden tetraedrischer ZO_4 - Baugruppen erscheinen. Die Linien können in Analogie zu bereits bekannten Spektren von ZO_4 - Verbindungen identifiziert werden. Dabei wird von der vereinfachenden Annahme Gebrauch gemacht, daß die ZO_4 - Gruppe unabhängig schwingt, und die Kopplung mit den anderen Gruppen über die höher koordinierten Metallionen zu vernachlässigen ist. Die Schwingungen von ZO_4 - Molekülen besitzen spezifische Wellenlängenbereiche. Innerhalb dieser Bereiche variieren bei gleichem Z - Ion die Linien von verschiedenen Verbindungen dieses Ions. Tabelle 7 enthält die Schwingungen von SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} und SeO_4^{2-} in Lösung und in Verbindungen.

Das freie ZO_4 - Ion besitzt die Symmetrie T_d . Diese Symmetrie gestattet nur vier verschiedene Schwingungsfrequenzen. Die intensivste Schwingung gehört zur

Molekül	Zustand	Methode	ν_1 (A ₁)	ν_2 (E)	ν_3 (F ₂)	ν_4 (F ₂)	Literatur
SO ₄ ²⁻	Lösung	Ra. IR	981	451	1104	613	Siebert, Berenblut
	CaSO ₄ (xx)	Ra	1016	415	1110 1128 1160	608 625 674	Berenblut et al.
	CaSO ₄ · 2H ₂ O	Ra	1008	416 495	1124 1143	619 672	" "
	Lösung	Ra	837	345	873	413	Siebert
CrO ₄ ²⁻	Lösung	Ra	847	348	884	368	Siebert
	Krokoit	Ra	858	485	875	510	Moenke
	CaCrO ₄	Ra	885	392	913	463	eigene Messung

Tabelle (7) : Schwingungsspektren der Moleküle SO₄²⁻, CrO₄²⁻ und

SeO₄²⁻ · Ra = Ramaneffekt

Klasse A_1 . Die höchste Frequenz gehört als dreifach entartete Valenzschwingung zur Klasse F_2 . Die anderen beiden sind Deformationsschwingungen, die eine ist zweifach entartet (E) und die andere dreifach (F_2). Durch die Bindung der ZO_4 - Gruppe in Kristallgittern wird im allgemeinen ihre Symmetrie erniedrigt und die Entartungen teilweise oder ganz aufgehoben, das heißt, es kommt zu einer Aufspaltung der Linien. Im Anhydrit hat das Sulfation nur die Lagesymmetrie C_{2v} , wodurch die Entartungen vollständig aufgehoben werden (Berenblut et al.). In der Granatstruktur ist die Lagesymmetrie des ZO_4 - Tetraeders S_4 . Die Entartung der zweifach entarteten Schwingung $_2$ wird aufgehoben, aus den beiden dreifach entarteten wird je eine zweifach entartete und eine nicht entartete. Eine ausführliche Ableitung mit Faktorgruppen- und Lagegruppenanalyse kann der Arbeit von Moore et al. (1971) entnommen werden.

Das Ramanspektrum von reinem C_3AH_6 kann keine Banden innerer Schwingungen von ZO_4 - Molekülen enthalten. Es besteht in der Tat nur aus sehr breiten Banden um 350 cm^{-1} und 540 cm^{-1} sowie der scharfen, intensiven O-H - Schwingungsbande bei 3660 cm^{-1} . Die Bande um 540 cm^{-1} kann einer $Al^{VI} - O$ Schwingung zugeordnet werden, wie der Vergleich mit den Spektren anderer Aluminiumverbindungen nahelegt. Ebenso kann die Bande um 350 cm^{-1} zu einer $Ca^{VIII} - O$ Schwingung gehören. In den Spektren der ZO_4 - haltigen Proben erscheint eine

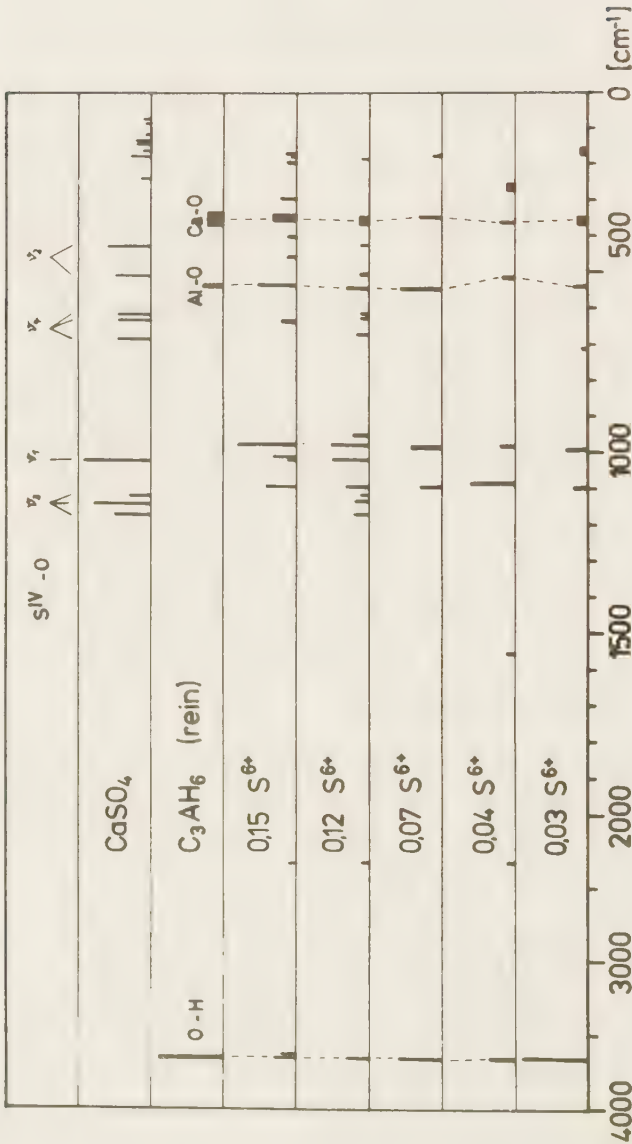


Abbildung 11 : Die Ramanspektren der sulfathaltigen Mischkristalle, verglichen mit denen von reinem C_3AH_6 und von Anhydrit

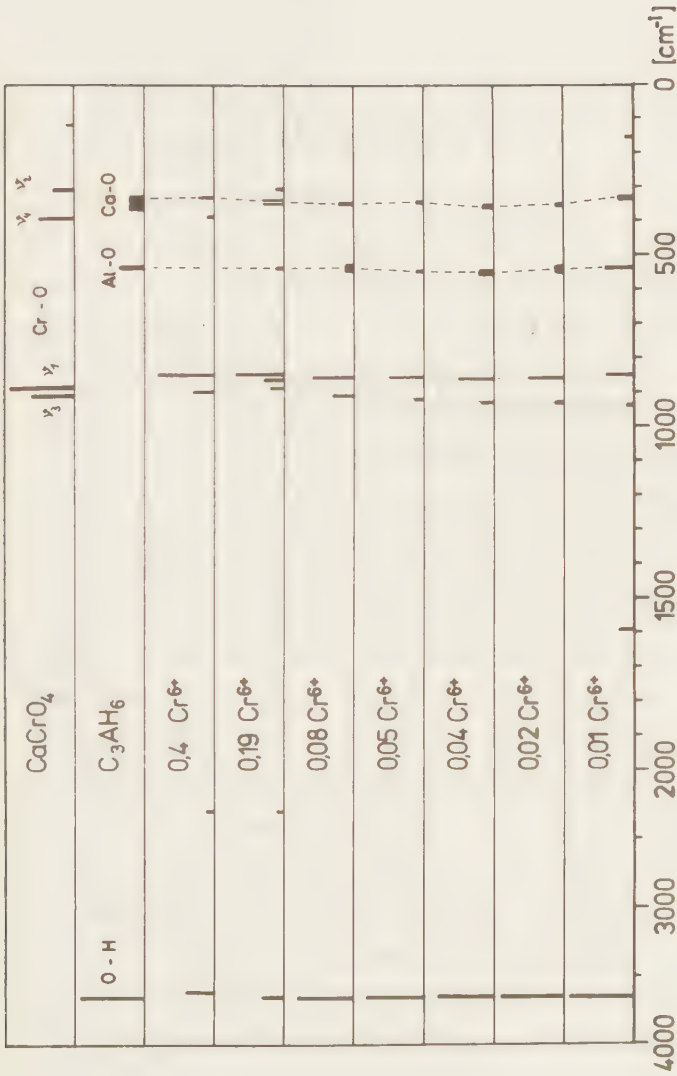


Abbildung 12 : Die Ramanspektren der chromathaltigen Mischkristalle, verglichen mit denen von reinem C_3AH_6 und von CaCrO_4

Anzahl weiterer Linien (Abb. 11 und 12). Es zeigt sich, daß die Chromatgranate andere Liniengruppen aufweisen als die Sulfatgranate. Die in allen Proben vorkommenden Linien sind die des reinen C_3AH_6 bei 340 cm^{-1} , 540 cm^{-1} und 3650 cm^{-1} . Dazu kommen bei den Chromatgranaten charakteristische Linien bei 860 cm^{-1} und eine schwache Bande um 930 cm^{-1} . In eben diesen Bereichen liegen die Linien ν_1 und ν_3 der Chromate. Die weiteren Cr-O-Frequenzen haben keine ausreichende Intensität. Die beiden Banden fallen nicht mit denen des teilweise vorhandenen $CaCrO_4$ zusammen. Das Chromat muß daher im Hydrogranat gebunden sein. Für die sehr schwache Bande ν_3 bei 930 cm^{-1} ist eine deutliche Abhängigkeit der Wellenzahl von der Gitterkonstante des Granats festzustellen. Eine solche Abhängigkeit von Schwingungsfrequenz und Gitterkonstante wurde von Tarte auch an Silikatgranaten festgestellt.

Eine Abschätzung der Intensitätsverhältnisse der Cr-O- und der O-H-Schwingung ergibt ebenfalls eine Abhängigkeit von der Gitterkonstante und damit vom Chemismus des Granats. Abbildung (14) zeigt das Verhältnis der Intensität der ν_1 Schwingung des CrO_4 -Tetraeders bei 850 cm^{-1} zu der Intensität der OH-Schwingungsbande bei 3650 cm^{-1} , aufgetragen gegen die Gitterkonstante. Man sieht, daß mit abnehmendem a_0 , das heißt zunehmendem Chromatgehalt, dieses Verhältnis deutlich ansteigt.

Aus den Linien der Sulfathydrogranate lassen sich als spezifisch die Linien bei $975 - 990\text{ cm}^{-1}$ und bei

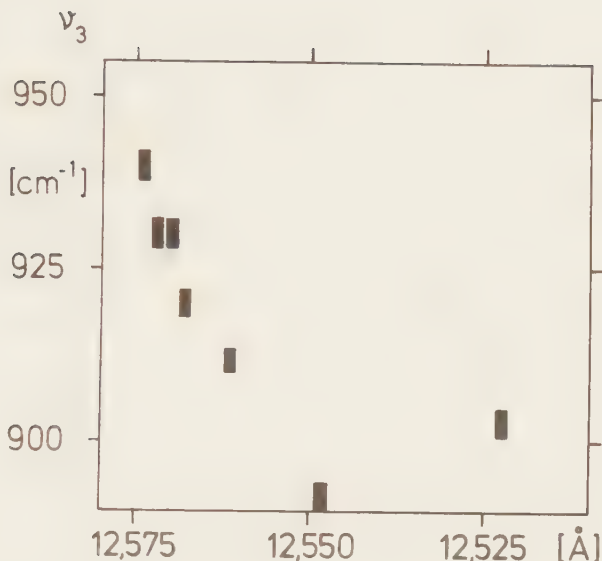


Abbildung 13 : Die Verschiebung der sehr schwachen Ramanlinie ν_3 des Chromations in Abhängigkeit von der Gitterkonstante der C_3AH_6 - Mischkristalle

1180 - 1190 cm^{-1} aussondern. Sie liegen in dem für die ν_1 - Schwingung (980 cm^{-1}) und die ν_3 - Schwingung (1050 - 1200 cm^{-1}) der Sulfate typischen Wellenzahlbereich, decken sich aber nicht mit den Frequenzen des $CaSO_4$. Bei der Schwingung um 980 cm^{-1} ist wiederum eine deutliche Abhängigkeit von a_0 festzustellen (Abb. 15). Die Tendenz ist umgekehrt wie bei den Silikatgranaten, denn bei diesen sinken die Wellenzahlen der Si - O - Schwingungen mit steigendem a_0 (Tarte).

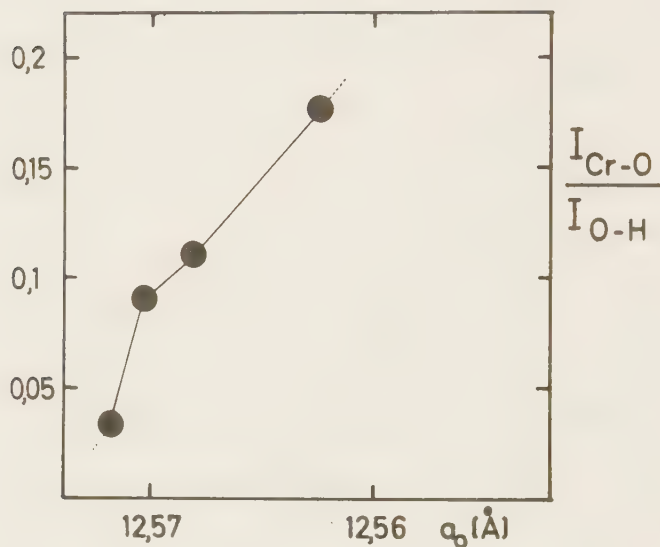


Abbildung 14 : Die Veränderung des Verhältnisses der Intensität der Ramanlinie ν_1 des Chromations zur Intensität der O - H - Schwingung in Abhängigkeit von der Gitterkonstante der C_3AH_6 - Mischkristalle

In dem Wellenzahlbereich von $780 - 800 \text{ cm}^{-1}$, in dem bei Yttrium-Aluminium-Granaten die stärkste Schwingung des tetraedrisch koordinierten Aluminiums erscheint (White und Keramidas), tritt bei den hier bearbeiteten Hydrogranaten keine Bande im Ramanspektrum auf. Es gibt keine Linie von 710 cm^{-1} bis 840 cm^{-1} . Damit ist die Möglichkeit ausgeschlossen, daß die Gitterkonstantenerniedrigung bei diesen C_3AH_6 -Mischkristallen durch den

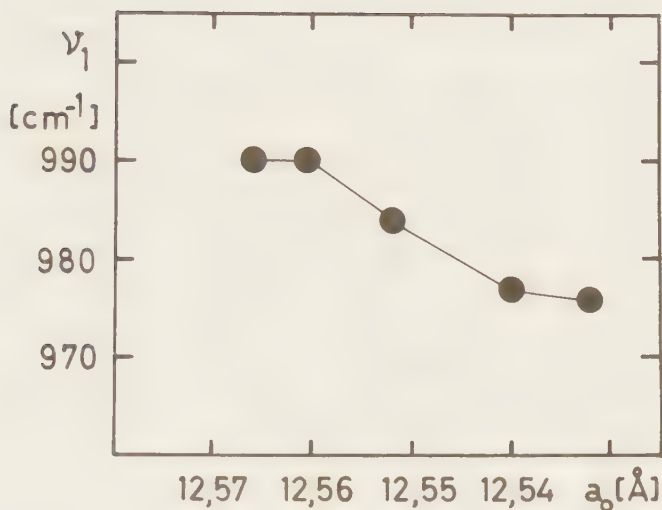


Abbildung 15 : Die Verschiebung der Frequenz der Ramanlinie ν_1 des Sulfations in Abhängigkeit von der Gitterkonstante der C_3AH_6 -Mischkristalle

Einbau von Al^{3+} auf die 24d - Position erreicht wird. Es ist kein nachweisbares vierfach koordiniertes Aluminium vorhanden. Damit kann gesagt werden, daß tatsächlich eine Mischkristallbildung vorliegt, bei der die sechswertigen Ionen des Schwefels, des Chroms und analog auch des Selen die im C_3AH_6 unbesetzten Tetraederplätze einnehmen. Die zu Vergleichszwecken hergestellten Ramanspektren von $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCrO_4 , CaSO_4 , $\text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3$ sind im Anhang wiedergegeben (Tab. A 8).

Die Ramanspektroskopie erwies sich als eine für die Lösung des vorliegenden Problems sehr geeignete Methode. Hervorzuheben sind vor allem die einfache Probenvorbereitung und die große Empfindlichkeit des Nachweises der SO_4 - und CrO_4 - Ionen. Bereits ein Einbau von 0,01 Cr - Ionen ließ deutlich die charakteristischen Schwingungsbanden erscheinen. Neben den Ramanspektren wurden auch Infrarotabsorptionsspektren aufgenommen. Die dabei erzielte Nachweisempfindlichkeit bezüglich der ZO_4 - Ionen war wesentlich geringer. Die IR-Spektren konnten nur die aus den Ramanspektren gewonnenen Erkenntnisse bestätigen.

IV. Röntgenographische Untersuchung der Besetzung der Gitterplätze

1. Ergebnisse der Intensitätsmessungen mit dem Pulverdiffraktometer.

Mit Hilfe der Ramanspektroskopie wurde der Nachweis für den Einbau der Z^{6+} - Ionen in die C_3AH_6 - Struktur erbracht. Dieses Ergebnis sollte noch mit röntgenographischen Methoden bestätigt werden. Die Besetzung der im C_3AH_6 leeren 24d - Position muß sich auf die Intensität bestimmter Röntgenreflexe auswirken. Wenn die übrigen Parameter der Struktur als konstant angenommen werden, kann die Abhängigkeit der Intensitäten der Reflexe vom Besetzungsfaktor der 24d - Position

aus den Strukturfaktorgleichungen berechnet werden. Eine Übereinstimmung mit den beobachteten Intensitäten kritischer Reflexe ist dann ein Beweis für die Besetzung dieser Gitterplätze.

Die Intensitäten von 10 Reflexen mehrerer Granatmischkristalle wurden unter Verwendung eines Pulverdiffraktometers gemessen. Unter Berücksichtigung von Lorentz-, Polarisations- und Flächenhäufigkeitsfaktor wurden die Strukturfaktoren ermittelt und mit Hilfe eines Skalenfaktors $S = \sum F_{\text{calc}} \cdot F_{\text{obs}} / \sum F_{\text{obs}}^2$ normiert. Abb. 16 zeigt den Verlauf der F_{obs} in Abhängigkeit von a_0 , das als Maß für die chemische Zusammensetzung der Mischkristalle steht. Trotz der großen Streuung ist eine Abhängigkeit der Strukturfaktoren vom Chemismus deutlich zu erkennen. Nach der Strukturfaktorberechnung müßte der Reflex (4 2 0) die stärkste Abhängigkeit zeigen, (4 3 1) müßte als von Kationenbeiträgen freier Reflex konstant bleiben. Beides ist nicht der Fall. Die Änderung des (4 3 1)-Reflexes beweist, daß sich bei der Mischkristallbildung neben der Besetzung des Tetraederplatzes auch die Sauerstoffkoordinaten verschieben. Der Strukturfaktorbeitrag, der durch die Verschiebung der Sauerstoffkoordinaten hervorgerufen wird, ist stärker als der, den die Z^{6-} Atome liefern. Deshalb liegen in Abb. 16 die Meßpunkte von Sulfat- und Chromathydrogranaten auf den gleichen Kurven. Zu dem unbekannten Besetzungsfaktor kommen daher noch die veränderten Sauerstoffkoordinaten. Damit wird eine Berechnung dieser Parameter aus den wenigen Pulverdaten unmöglich.

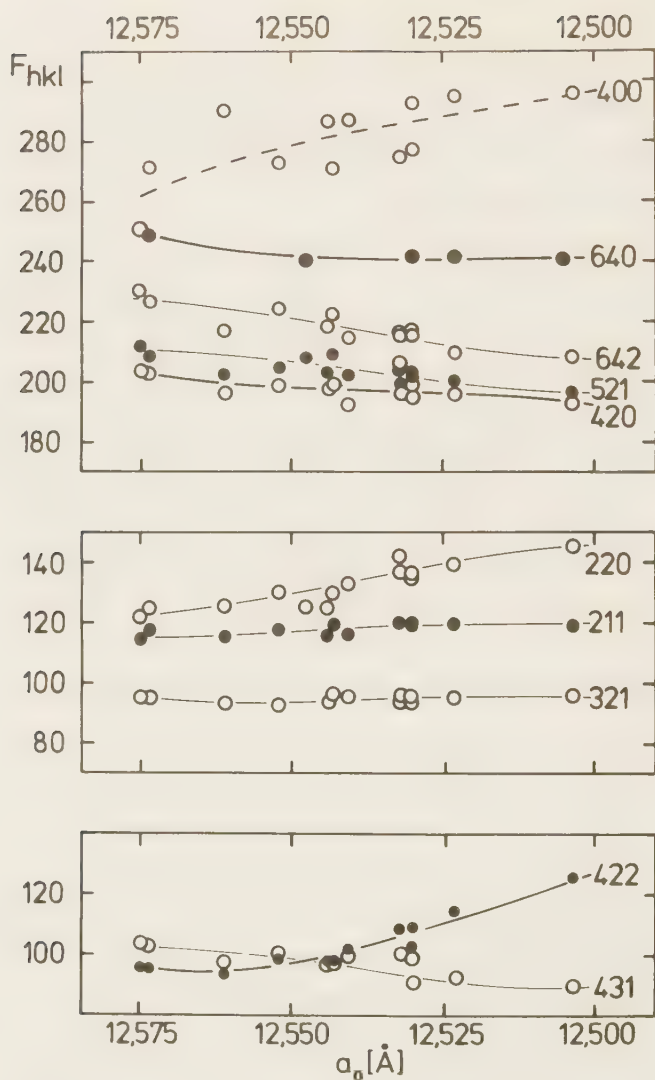


Abbildung 16 : Veränderung der Struktur Faktoren einiger Netzebenen der C_3AH_6 - Mischkristalle aus den sulfat- und chromathaltigen Serien, berechnet aus mit dem Pulverdiffraktometer gemessenen Intensitäten

Nach dem Erfolg bei der Züchtung genügend großer Einkristalle konnte mit einem Einkristalldiffraktometer ein größerer Datensatz gewonnen werden.

2. Verfeinerung der Struktur des C_3AH_6 und eines sulfathaltigen Mischkristalls

Die Pulverdaten zeigten bereits, daß sich die Strukturveränderung bei der Mischkristallbildung nicht auf den Besetzungsfaktor der 24d - Position beschränkt, sondern daß auch bei den Sauerstoffkoordinaten eine Abhängigkeit vom Z^{6+} - Gehalt bestehen muß. Zur Feststellung der Strukturunterschiede wurden die Gitterparameter eines reinen C_3AH_6 - Kristalls, den Herr Prof. Dr. Kuzel zur Verfügung stellte, und die eines sulfathaltigen Mischkristalls, dessen Züchtung nach dem oben beschriebenen Verfahren gelang, aus Einkristalldaten berechnet, die an einem automatischen Einkristalldiffraktometer gewonnen wurden. Beide Kristalle hatten einen Durchmesser von ca. 0,2 mm und waren ideal ausgebildete Rhombendodekaeder. Bei der Absorptionskorrektur wurden sie als Kugeln behandelt. Von dem reinen Kristall wurden ca. 2000 Reflexe gemessen, von dem Mischkristall nur ca. 900, die sich auf 461 bzw. 166 symmetrisch unabhängige reduzierten. Für die Strukturverfeinerung nach dem Least - Squares - Verfahren wurden die Parameter von Bartl (1969) als Ausgangsdaten verwendet. Dabei stellte sich heraus, daß die von Bartl angegebene Sauerstoffkoordinate

$z = 0,1401$ wohl irrtümlich anstelle des richtigen Werts $z = 0,64$ steht. Die Strukturverfeinerung erfolgte mit dem Philips "Minicomputer" des Lehrstuhls für Kristallographie unter Verwendung des dort entwickelten Programmsystems CRYSTAN. Im Gegensatz zu Bartl, der für seine Verfeinerung nur Reflexe verwendete, die von Kationenbeiträgen frei sind, und die Wasserstoffatome gar nicht berücksichtigte, wurden bei diesen Berechnungen sämtliche gemessenen Reflexe herangezogen und die Wasserstoffpunktlagen mit verfeinert. Die Verfeinerungen wurden sowohl mit isotropen als auch mit anisotropen Temperaturfaktoren durchgeführt. Die Ergebnisse sind neben denen älterer Arbeiten in den Tabellen (8) - (11) zusammengefaßt. Der R - Wert liegt bei dem reinen Kristall bei 4,8 % und beim Mischkristall bei 1,9 %. Der höhere R - Wert des reinen Kristalls entsteht aus der Tatsache, daß hier Reflexe aus dem Winkelbereich bis zu $2\theta = 40^\circ$ verwendet wurden, während bei dem Mischkristall nur Werte bis zu $2\theta = 30^\circ$ berücksichtigt wurden. Der erste Datensatz enthält dadurch eine größere Anzahl von hoch indizierten Reflexen, die im Untergrund verschwinden und einen deutlichen Beitrag zum R - Wert liefern.

Um bei dem Mischkristall den Besetzungsfaktor des Tetraederplatzes (24 d) berechnen zu können, wäre zusätzlich zu der Least - Squares - Verfeinerung der

Tabelle 8 : Atomkoordinaten der C_3AH_6 - Struktur

24 c : 24 Ca x = .0
 y = .25
 z = .125

16 a : 16 Al x = .0
 y = .0
 z = .0

24 d : bei den Mischkristallen teilweise mit den
 Z^{6+} - Ionen besetzt

x = .375
 y = .0
 z = .25

96 h : 96 O

	C_3AH_6 (Weiss et al.)	C_3AH_6 (Bartl)	C_3AH_6 (diese Arbeit)	Mischkristall
x	.03 $\pm$.0045	.0294 $\pm$.0003	.02815 $\pm$.00012	.02789 $\pm$.0001
y	.052 $\pm$.0045	.0528 $\pm$.0003	.05305 $\pm$.00012	.05267 $\pm$.0001
z	.640 $\pm$.0045	.1401 $\pm$.0003	.63982 $\pm$.00011	.6397 $\pm$.0001

96 h : 96 H

	C_3AH_6 (diese Arbeit)	C_3AH_6 (Mischkristall)
x	.0859 $\pm$.0025	.0783 $\pm$.0016
y	.0483 $\pm$.0022	.0463 $\pm$.0016
z	.6525 $\pm$.0024	.6544 $\pm$.0015

Tabelle 9 : Anisotrope Temperaturfaktoren

		C_3AH_6	Mischkristall
Ca	β_{11}	$.001499 \pm .000041$	$.001884 \pm .000052$
	β_{22}	$.001499 \pm .000041$	$.001884 \pm .000052$
	β_{33}	$.001499 \pm .000041$	$.001884 \pm .000043$
	β_{12}	$.000000 \pm .000000$	$.000000 \pm .000000$
	β_{13}	$.000000 \pm .000000$	$.000000 \pm .000000$
	β_{23}	$.000000 \pm .000033$	$-.000000 \pm .000041$
Al	β_{11}	$.001299 \pm .000087$	$.001786 \pm .000097$
	β_{22}	$.001299 \pm .000087$	$.001786 \pm .000097$
	β_{33}	$.001299 \pm .000087$	$.001786 \pm .000097$
	β_{12}	$.000000 \pm .000109$	$-.000000 \pm .000128$
	β_{13}	$.000000 \pm .000109$	$-.000000 \pm .000128$
	β_{13}	$.000000 \pm .000109$	$-.000000 \pm .000129$
O	β_{11}	$.001996 \pm .000075$	$.002381 \pm .000095$
	β_{22}	$.002332 \pm .000086$	$.002776 \pm .000091$
	β_{33}	$.001563 \pm .000080$	$.002331 \pm .000082$
	β_{12}	$.000187 \pm .000067$	$-.000178 \pm .000075$
	β_{13}	$.000016 \pm .000060$	$-.000151 \pm .000071$
	β_{23}	$.000115 \pm .000064$	$-.000045 \pm .000071$

Tabelle 10 : Isotrope Temperaturfaktoren der C_3AH_6 -Struktur

	Weiss et al.	Bartl	diese Arbeit	Mischkristall
Ca	1.165	.71	.945 $\pm$.014	1.184 $\pm$.013
Al	1.150	.5	.819 $\pm$.028	1.123 $\pm$.022
O	4.55	.94	1.182 $\pm$.029	1.55 $\pm$.024
H	-	-	.33 $\pm$.65	.91 $\pm$.54

Tabelle 11 : Atomabstände der C_3AH_6 - Struktur

Koordination	C_3AH_6 -Mischkristall	C_3AH_6 (diese Arbeit)	C_3AH_6 (Weiss et al.)	C_3AH_6 (Bartl)
VIII				
Ca - O	2.505 $\pm$.0012 2.454 $\pm$.0012 (je 4 mal)	2.504 $\pm$.0015 2.460 $\pm$.0015	2.522 $\pm$.008 2.474 $\pm$.008	2.491 $\pm$.001 2.467 $\pm$.001
O - O	2.574 $\pm$.0017 3.064 $\pm$.0017 3.048 $\pm$.0017 3.026 $\pm$.0017	2.583 $\pm$.0021 3.070 $\pm$.0021 3.049 $\pm$.0021 3.020 $\pm$.0021	2.624 $\pm$.015 3.083 $\pm$.015 3.053 $\pm$.015 3.009 $\pm$.015	2.612 $\pm$.003 3.072 $\pm$.003 3.066 $\pm$.004 3.007 $\pm$.003
VI				
Al - O	1.904 $\pm$.0012 (sechsmal) 2.574 $\pm$.0017 2.807 $\pm$.0017	1.910 $\pm$.0014 2.583 $\pm$.0021 2.815 $\pm$.0021	1.920 $\pm$.008 2.624 $\pm$.015 2.805 $\pm$.015	1.920 $\pm$.003 2.612 $\pm$.003 2.813 $\pm$.004
IV				
d - O	1.957 $\pm$.0012 (viermal)	1.958 $\pm$.0015	1.941 $\pm$.01	1.948 $\pm$.003
O - O	3.064 $\pm$.0017 3.259 $\pm$.0017	3.070 $\pm$.0021 3.260 $\pm$.0021	3.083 $\pm$.015 3.223 $\pm$.015	3.066 $\pm$.004 3.237 $\pm$.004
O - H	.663 $\pm$.020	.744 $\pm$.032	---	---

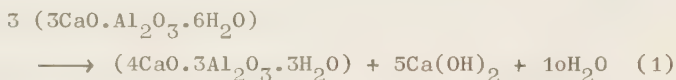
übrigen Parameter eine Verfeinerung dieses Faktors nötig. Dies ist in dem Programmsystem nicht vorgesehen. Deshalb wurden mehrere Verfeinerungsprozesse gerechnet, bei denen jeweils ein anderer Besetzungsfaktor eingegeben wurde. Wenn dieser Wert mit dem tatsächlichen Besetzungsfaktor übereinstimmt, muß sich das in einer besonders guten Koinzidenz von F_o und F_c auswirken, das heißt, in einem Minimum von R , wenn die anderen Bedingungen (Reflexzahl, Zahl der Zyklen, Zahl und Art der verfeinerten Parameter) konstant gehalten werden. Es ergab sich ein Minimum von R für einen Besetzungsfaktor von 0,0 %. Der Wert ist aber nicht signifikant niedriger als die R - Werte bei Besetzungsfaktoren von 0,5 % und 1,0 %. Erst bei 2,0 % wird der R - Wert deutlich größer. Der Besetzungsfaktor von 1 % bedeutet, daß sich 0,24 Atome Schwefel in der Elementarzelle befinden. Das Ergebnis dieser Berechnungen läßt nur den Schluß zu, daß eine Besetzung des Tetraederplatzes mit bis zu 0,3 Atomen pro Elementarzelle nicht im Widerspruch zu den beobachteten F - Werten des Mischkristalls steht. Ob durch die Messung einer größeren Anzahl von Reflexen, als dies bei dem Mischkristall der Fall war, eine präzisere Aussage getroffen werden kann, bleibt fraglich. Momentan wurde der noch größere Aufwand für die Lösung dieses Problems wegen der damit verbundenen Belastung des Personals und der Einrichtungen fremder Institute nicht in Kauf genommen.

Der Vergleich der Parameter des reinen Kristalls mit denen des Mischkristalls ergab ebenfalls wenig signifikante Unterschiede. Bei den Sauerstoffkoordinaten unterscheiden sich nur die beiden y - Koordinaten in einem Maß, das über die doppelte Standardabweichung hinausgeht. Die Unterschiede der Wasserstoffkoordinaten liegen ebenfalls im Bereich ihrer doppelten Standardabweichung.

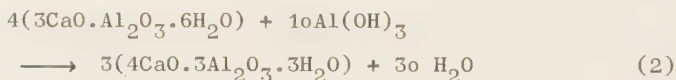
Unter den Atomabständen zeigt sich die deutlichste Änderung bei der Kantenlänge der dem AlO_6 - Oktaeder und dem CaO_8 - "Würfel" gemeinsamen Kante. Sie ist beim Mischkristall mit 2,574 Å deutlich kürzer als beim C_5Al_6 mit 2,585 Å. Diese sehr geringen Parameterveränderungen spielen sich jedoch durchaus im Bereich des zu Erwartenden ab. Es ist anzunehmen, daß sich die Atomabstände prozentual etwa in der selben Größenordnung ändern wie die Gitterkonstante, die sich ja im wesentlichen additiv aus den Atomabständen ergibt. Der Unterschied der beiden Gitterkonstanten beträgt etwa 0,1 %. Eine Veränderung der Atomkoordinaten und der Atomabstände um diesen Prozentsatz bewegt sich aber noch innerhalb der Standardabweichung. Für eine exakte Messung der durch die Mischkristallbildung hervorgerufenen Strukturveränderungen müßte daher die Genauigkeit durch eine Erhöhung des Meßaufwandes noch erheblich gesteigert werden.

V. Die Temperaturabhängigkeit der Mischkristallbildung

Im System $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ist C_3AH_6 von 25°C bis 222°C die stabile ternäre Phase (Kuzel, 1968). Oberhalb 222°C zerfällt C_3AH_6 nach der Reaktion



Die Druck- und Temperaturabhängigkeit der zur Bildung von $\text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3$ aus C_3AH_6 und AH_3 führenden Reaktion



wurde von Pistorius ermittelt. Diese Reaktion findet bei etwas tieferen Temperaturen statt als die erste, die von der Zusammensetzung des C_3AH_6 ausgeht. Der qualitative Verlauf der p-T-Kurve muß jedoch der gleiche sein. Bei 5kb ist die Temperatur der zweiten Reaktion ca. 200°C , bei 20 kb liegt sie bei 330°C und bei 40 kb erreicht sie 350°C . Nach Crowley ist die Temperatur beider Reaktionen gleich und beträgt bei 15 000 psi (=1,03 kb) 246°C .

Crowley fand kein Gebiet der Koexistenz von C_3AH_6 und $\text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3$. Die untere Stabilitätsgrenze von C_3AH_6 fand Crowley bei 32°C (1 kb). Darunter werden C_4AH_{19} , C_2AH_8 und CAH_{10} stabil. Bei Gegenwart von Sulfat- bzw. Chromationen reagiert C_3AH_6 mit diesen zu Ettringit (Chromatettringit) $5\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{CaSO}_4 \cdot 52\text{H}_2\text{O}$ (= $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCrO}_4 \cdot 52\text{H}_2\text{O}$) oder Monosulfat (Monochromat) $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCrO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Die sulfat- bzw. chromat-
reichere Verbindung ist bis ca. 90°C beständig,
darüber bilden sich die Monoverbindungen, die beide
bis etwa 170°C stabil sind. Über 170°C stehen die Sul-
fat- und Chromationen zur Mischkristallbildung mit
 C_3AH_6 zur Verfügung. Entsprechendes gilt für das Sele-
nat. Überschüssiges Sulfat und Chromat liegt dann als
Anhydrit und CaCrO_4 vor. Wenn zur Bildung dieser Ca -
Verbindungen nur das Ca des C_3AH_6 zur Verfügung steht,
wie das bei den vorliegenden Zusammensetzungen im pseudo-
binären System C_3AH_6 - Sulfat -(Chromat)endkomponente
der Fall ist, entstehen CaSO_4 und CaCrO_4 unter Freisetzung
von $\text{Al}(\text{OH})_3$. Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit
der Grenzmischkristallzusammensetzung der Chromat- und
Sulfathydrogranate sowie zur Feststellung der Verschie-
bung der oberen Stabilitätsgrenze von C_3AH_6 durch den
Einbau der sechswertigen Ionen wurden Synthesen im Tem-
peraturbereich $170 - 250^\circ\text{C}$ durchgeführt. Als Ausgangs-
substanzen wurden Gemische verwendet, deren Sulfat-
(Chromat-) gehalt deutlich über der bisher festgestell-
ten Einbaugrenze lag.

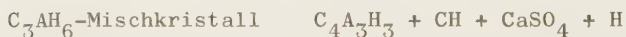
1. Sulfatgranate

a) Sulfatserie ohne Ladungsausgleich durch Alkalien

Die beiden Ausgangssubstanzen hatten folgende Zusammen-
setzung :

	Substanz A (Gew.%)	Substanz B (Gew.%)
CaO	34,03	36,42
Al(OH) ₃	21,04	33,77
CaSO ₄ ·2H ₂ O	-	29,81
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18 H ₂ O	44,93	-
Mol SO ₄ pro Mol C ₃ A	1	0,8

Tabelle 12 enthält die Gitterkonstanten der entstandenen Hydrogranate und die Phasenassoziationen der Syntheseprodukte. Es zeigt sich im Bereich von 180°C bis 210°C eine lineare Abnahme der a_0 und damit auch eine annähernd lineare Zunahme des Sulfatgehalts der Grenz-mischkristalle. Bei höheren Temperaturen wird der Verlauf der Kurve flacher. Oberhalb von 240°C tritt kein C₃AH₆ mehr auf. Die C₃AH₆-Mischkristalle zerfallen bei dieser Temperatur nach der Gleichung :



Extrapolation der Kurve nach niedrigen Temperaturen führt bei 170°C zu der Gitterkonstante des reinen C₃AH₆, 12,575 Å. Darunter wird das Sulfat zur Bildung von Monosulfat verbraucht. Das führt zu der Paragenese von C₃AH₆ (rein), Monosulfat und AH₃. Aus der bereits beschriebenen Abhängigkeit von a_0 und dem Sulfatgehalt des C₃AH₆ kann der Zusammenhang von Bildungstemperatur

Tabelle 12 : Resultate der Synthesen zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der Mischkristallbildung (Sulfatserie ohne Alkalien)

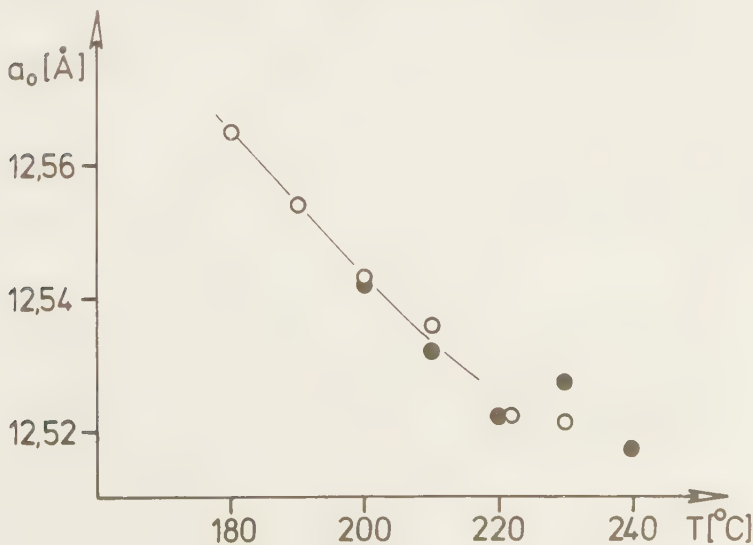
a) Substanz A

Temperatur (°C)	Paragenese	a_0 d. Hydrogranats
180	C_3AH_6 , Anhydrit, Monosulfat	12,565
190	C_3AH_6 , $CaSO_4$, Böhmit	12,5539
200	C_2AH_6 , $CaSO_4$, "	12,5431
210	C_3AH_6 , $CaSO_4$, "	12,5357
220	" " "	12,5218
230	" " "	12,5212
240	$Ca(OH)_2$, $CaSO_4$, $C_4A_3H_3$	-

b) Substanz B

200	C_3AH_6 , $CaSO_4$, Böhmit	12,5423
210	C_3AH_6 , $CaSO_4$, "	12,532
220	C_3AH_6 , $CaSO_4$, "	12,522
230	C_3AH_6 , $CaSO_4$	12,527
240	C_3AH_6 , $C_4A_3H_3$, $CaSO_4$	12,517

Abbildung 17 : Temperaturabhängigkeit der Mischkristallgitterkonstante bei den Substanzen A (offene Kreise) und B (gefüllte Kreise) aus der alkalifreien Sulfatserie (1a)



und Grenzmischkristallzusammensetzung konstruiert werden (Abb. 18). Es ergeben sich folgende Werte :

Temperatur	170	180	190	200	210	220	230	240
Substanz A, Sulfatgehalt	0,0	0,04	0,08	0,12	0,145	0,195	0,205	-
Substanz B	0,0	-	-	0,12	0,16	0,195	-	0,22

Angaben in Atomen S pro Formeleinheit des Hydrogranats

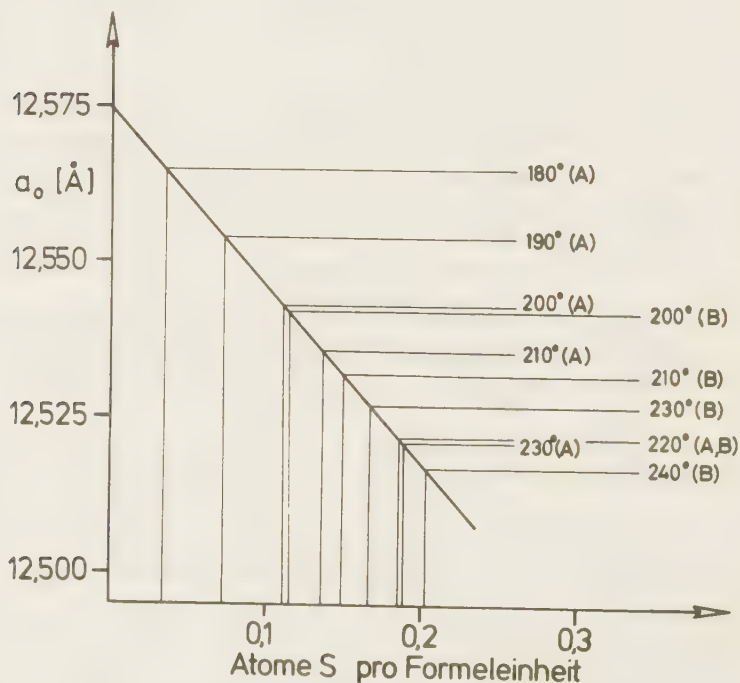


Abbildung 18 : Diagramm zur Ermittlung des Sulfatgehalts der Grenzmischkristalle aus ihrer Gitterkonstante. Die schräge Linie stellt den aus Abb. 2a gewonnenen, idealisierten Zusammenhang von Sulfatgehalt und Gitterkonstante dar.

Aus diesen Angaben läßt sich ein pseudobinäres T - x - Diagramm für den Bereich der Mischkristallbildung konstruieren (Abb. 19).

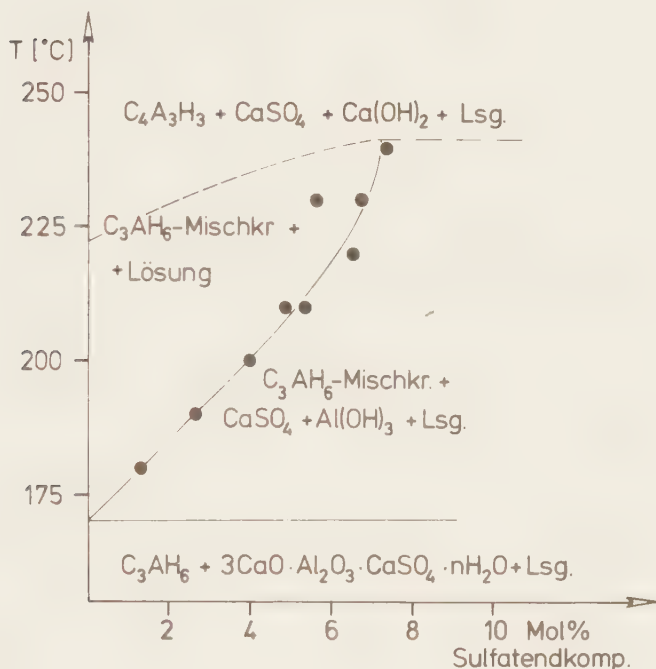


Abbildung 19 : Teil einer pseudobinären T - x - Darstellung der Mischkristallbildung im System C_3AH_6 - Sulfatendkomponente (alkalifrei). $p = p_{\text{H}_2\text{O}} =$ Wasserdampf-sättigungsdruck.

Nicht bestimmt wurde die obere Zerfallskurve der C_3AH_6 -Mischkristalle, die im Diagramm durch die bei der Zerfallstemperatur des reinen C_3AH_6 nach Kuzel (222°C) beginnende gestrichelte Linie dargestellt wird.

b) Sulfatserie mit Ladungsausgleich durch Na und Li

Bei den alkalihaltigen Sulfathydrogranaten wurde die entsprechende Untersuchung unter Verwendung einer Ausgangsmischung mit 33,33 Molprozent der Sulfatendkomponente durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 20 dargestellt. Der Stabilitätsbereich dieser Mischkristalle reicht von 160°C bis 230°C. Die Gitterkonstante sinkt dabei bis zu einem Wert von 12,530 Å. Die Abnahme von a_0 mit zunehmender Bildungstemperatur ist etwas geringer als im alkalifreien Falle. Die Konstruktion eines pseudobinären Diagramms ist wegen des nicht genau ermittelten Zusammenhangs von a_0 und Sulfatgehalt nicht möglich.

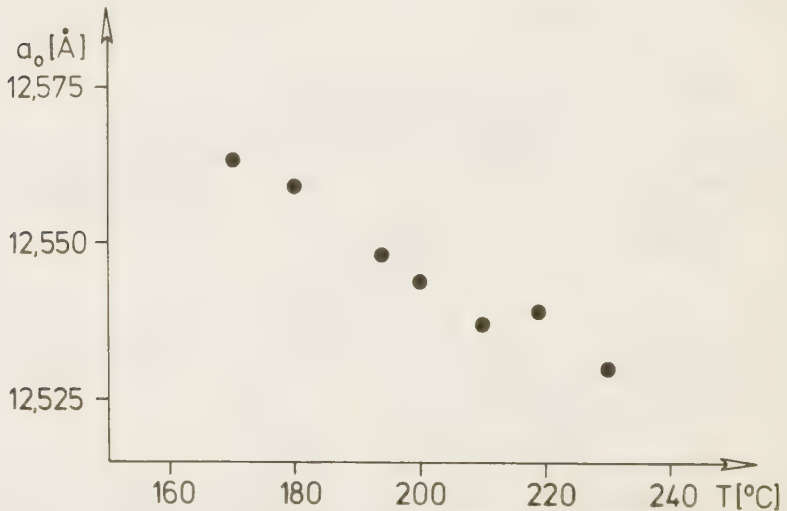


Abbildung 20 : Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten der Grenzmischkristalle bei der Sulfatserie mit Ladungsausgleich durch Na und Li

Es muß qualitativ dem Diagramm der alkalifreien Serie entsprechen (Abb. 19). Der maximale Sulfateinbau entspricht nach der in Abb. 5b getroffenen Extrapolation einem Sulfatgehalt von etwa 0,3 Atomen S^{6+} in der Formeleinheit.

2. Chromathydrogranat

Für die Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der Grenz-
mischkristallzusammensetzung in den Chromatserien
wurden zwei Ausgangssubstanzen von folgendem Chemismus
verwendet :



Die Gitterkonstanten der Grenzmischkristalle beider
Serien sind in Abb. 17 eingetragen. Der Stabilitätsbereich
der Mischkristalle ist in beiden Fällen gegenüber dem
der Sulfathydrogranate zu höheren Temperaturen hin ver-
schoben. Er reicht von $190^{\circ}C$ bis zu $250^{\circ}C$. Unterhalb
von $190^{\circ}C$ bildet sich die plättchenförmige Phase
 $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCrO_4 \cdot nH_2O$, oberhalb $250^{\circ}C$ tritt wie bei
den Sulfathydrogranaten $C_4A_3H_3$ neben $Ca(OH)_2$ auf. Die
Temperaturabhängigkeit der Grenzmischkristallzusammen-
setzung ist bei den Chromatserien nicht linear. An der
unteren Grenze der Stabilität nimmt der Chromatgehalt
mit steigender Temperatur sehr schnell zu, um dann von
 $210^{\circ}C$ bis $250^{\circ}C$ nahezu konstant zu bleiben. Abb. 18
zeigt das pseudobinäre Diagramm für die alkalifreie
Chromatserie. Der Chromatgehalt der Grenzmischkristalle



Abbildung 21 : Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten der Grenzmischkristalle bei den chromathaltigen Hydrogranaten mit Ladungsausgleich (Kreise) und ohne Ladungsausgleich

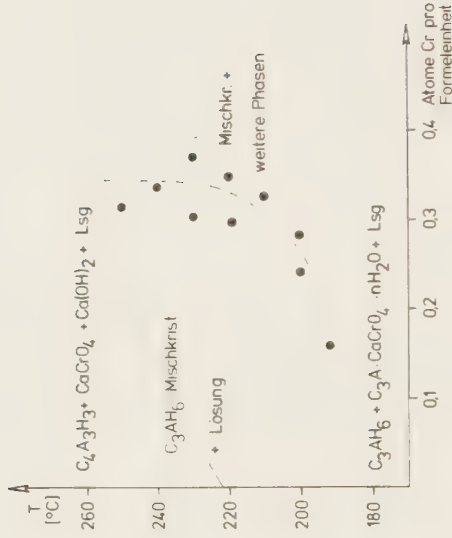


Abbildung 22 : Teil einer pseudobinären T - x - Darstellung der Mischkristallbildung im System C_3AH_6 - Chromatendkomponente (alkalifrei)

p_{H_2O} = Wasserdampf-sättigungsdruck

wurde aus den Gitterkonstanten und den Ionenradien nach Shannon und Prewitt mit Hilfe der Regressionsgleichung (c) berechnet.

VI. Die Entwässerung der C_3AH_6 - Mischkristalle

1. Abhängigkeit der Entwässerungstemperatur vom Mischkristallchemismus

Die Entwässerung des C_3AH_6 wurde bereits mehrmals untersucht, zuletzt 1969 von Kuzel. Der thermische Zerfall verläuft in zwei Stufen. Zwischen $200^{\circ}C$ und $300^{\circ}C$ verliert C_3AH_6 etwa 4,5 Mol H_2O . Nach Schneider und Thorvaldson bleibt eine Phase der Zusammensetzung $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 1,5H_2O$. Nach Majumdar und Roy kann die während der ersten Entwässerungsstufe ablaufende Reaktion durch die Gleichung



beschrieben werden. Das freigesetzte $Ca(OH)_2$ konnte bisher nicht nachgewiesen werden. Kuzel bestätigt diesen Entwässerungsverlauf. Die zweite Dehydratationsstufe liegt zwischen $500^{\circ}C$ und $600^{\circ}C$. Nach den letztgenannten Autoren ist das der Zerfall des bei der ersten Reaktion gebildeten $Ca(OH)_2$, das nach Halstead u. Moore tatsächlich in diesem Temperaturbereich seinen H_2O - Gehalt verliert. Das $C_{12}A_7H$, das nach Majumdar und Roy nach der ersten Reaktion vorlag, wird bei dieser zweiten Reaktion nicht mehr verändert, wie auch

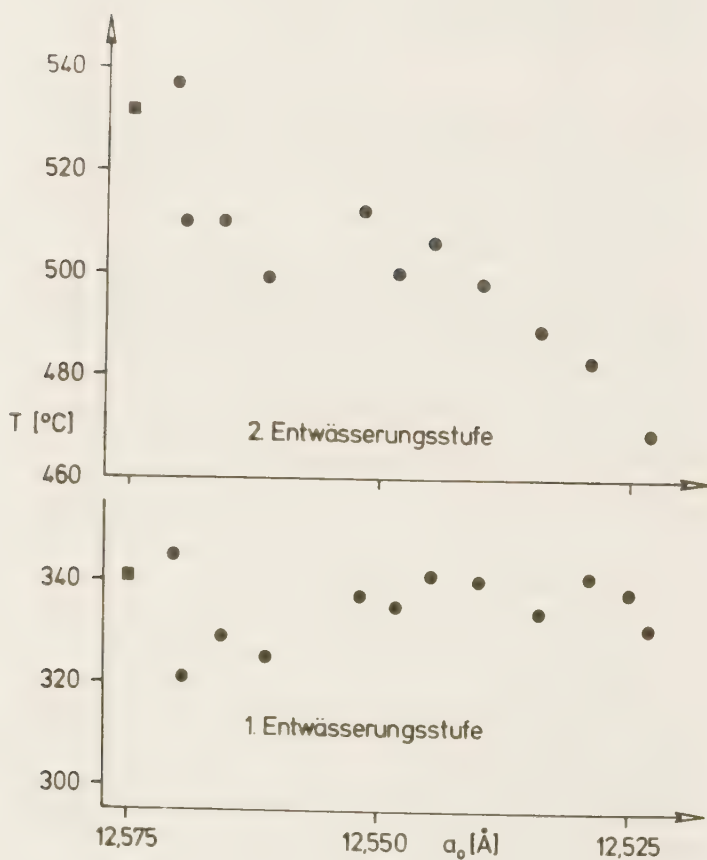


Abbildung 23 : Die mit Hilfe der DTA gewonnenen Entwässerungstemperaturen der sulfathaltigen C_3AH_6 - Mischkristalle. Aufgetragen sind die Peaktemperaturen gegen die Gitterkonstanten (als Maß für den Sulfat-gehalt)

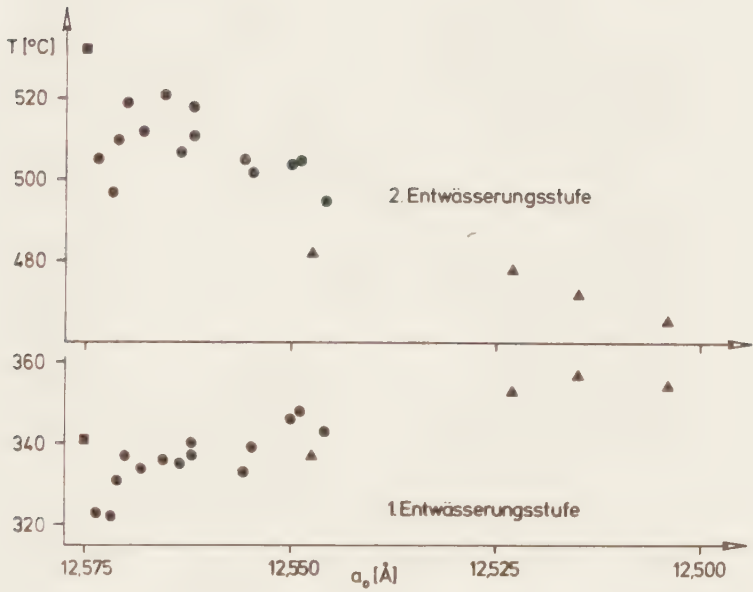


Abbildung 24 : DTA - Peaktemperaturen der C_3AH_6 -Mischkristalle aus den Chromatserien mit (Dreiecke) und ohne (Kreise) Wertigkeitsausgleich durch angebotenes Na^+ und Li^+ .

Kuzel an Hand der Röntgenreflexe feststellte. In dieser Arbeit wurde versucht festzustellen, wie die beiden Entwässerungstemperaturen von der Mischkristallzusammensetzung abhängen. Die Ergebnisse für die Sulfat- und die Chromatserie sind in den Abbildungen 23 und 24 dargestellt. Die Temperaturen der Reaktionen liegen durchwegs relativ hoch. Das beruht auf dem systematischen Fehler, der durch die verzögerte Reaktion bei dem dynamischen Meßverfahren verursacht wird. Dieser systematische Fehler kann innerhalb der Meßreihen als konstant angesehen werden, weil die Meßbedingungen nicht verändert wurden. Die Temperatur der ersten Reaktion ändert sich nur wenig in Abhängigkeit von Sulfat- und Chromatgehalt. Im Falle des Chromats ist ein geringfügiger Anstieg zu erkennen. Die Stabilität der Mischkristalle wird also durch den Einbau der beiden Ionenarten nicht wesentlich verändert, im Falle des Chroms etwas erhöht. Einen ganz anderen Verlauf zeigt die zweite Entwässerungstemperatur. Sie sinkt deutlich um maximal ca. 70°C mit der Abnahme der Gitterkonstante, also zunehmendem Z^{6+} - Gehalt. Die Stabilität der Phase, die bei dieser Temperatur ihren Wassergehalt verliert, ist also deutlich vom Chemismus der Mischkristalle abhängig. Da nach Majumdar und Roy, bestätigt durch Kuzel, diese zweite Entwässerungsreaktion den Zerfall des bei der ersten Reaktion gebildeten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ darstellt, müßte dessen Stabilität eine Funktion des Chemismus der C_3AH_6 - Misch-

kristalle sein, das heißt, es müßte die Schwefel- bzw. Chromionen in sein Gitter aufgenommen haben. Das erscheint nicht sehr wahrscheinlich und führt zu der Vermutung, daß die Phase, die bei 500°C entwässert wird, nicht das $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ist, sondern, entsprechend der Vorstellung von Schneider und Thorvaldson, eine Phase der Zusammensetzung $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, die eher geeignet erscheint, die Z - Ionen in ihr Gitter aufzunehmen. Nach den Einkristalluntersuchungen von Kuzel müßte diese Phase allerdings bereits die Struktur des $\text{C}_{12}\text{A}_7\text{H}$ besitzen und, was wiederum unwahrscheinlich, aber immerhin möglich ist, die gleiche Gitterkonstante wie diese haben.

Eigene röntgenographische Untersuchungen zeigten, daß die Phase, die zwischen den beiden Phasen vorliegt, ein äußerst gestörtes Gitter besitzen muß. Ihre Röntgenreflexe heben sich wenig stärker aus dem Untergrund hervor, als dies bei Flüssigkeiten und Gläsern der Fall ist. Die Maxima der Banden fallen mit den stärksten Peaks des $\text{C}_{12}\text{A}_7\text{H}$ zusammen. Es liegt der Schluß nahe, daß bei der ersten Entwässerungsreaktion eine sehr wenig geordnete Phase entsteht, die jedoch bereits in gewissen, besser geordneten Bereichen die Struktur des $\text{C}_{12}\text{A}_7\text{H}$ besitzt. Dadurch entfällt auch die Schwierigkeit, das Fehlen der Reflexe von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zu erklären, das doch nach Majumdar und Roy in beträchtlicher Menge vorhanden sein müßte.

2. Die Untersuchung der Entwässerungsreaktion mit dem Rasterelektronenmikroskop

Als Ergänzung zu den Untersuchungen des voranstehenden Kapitels sollte mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops herausgefunden werden, in welcher Weise sich das äußere Erscheinungsbild der C_3AH_6 - Kristalle während der Entwässerungsreaktion verändert. Zu diesem Zweck wurde eine Probe eines chromathaltigen Mischkristalls, die sich durch besonders gut ausgebildete Kristalle auszeichnete, durch schnelles Aufheizen bis $400^{\circ}C$ und bis $700^{\circ}C$ entwässert. Eine dritte Probe wurde mit einer Aufheizgeschwindigkeit von $0,5^{\circ}C/min$ bis $700^{\circ}C$ gebracht und bei dieser Temperatur mehrere Stunden getempert. Von den drei entwässerten Proben sowie von einer unveränderten Probe wurden rasterelektronische Aufnahmen angefertigt. Die nicht erhitzte Probe (Abb. 25 a, b) zeigt scharfe Kanten und glatte Flächen, die nur durch aufliegende Verunreinigungen gestört sind. Die bei $400^{\circ}C$ behandelte Probe erscheint deutlich verändert mit poröser, narbiger Oberfläche (Abb. 25 c). Die Kristalle, die schnell auf $700^{\circ}C$ geheizt wurden, sind ebenfalls porös und zeigen tiefe Risse (Abb. 25 d). Die Probe, die langsam aufgeheizt und bei $700^{\circ}C$ getempert wurde, zeigt weniger Risse, die Narbung der Oberfläche ist deutlich gröber, die Kristalle scheinen in ein Aggregat zusammenhängender Körner mit einer Andeutung von Kristallflächen umgewandelt zu sein (Abb. 25 e, f).

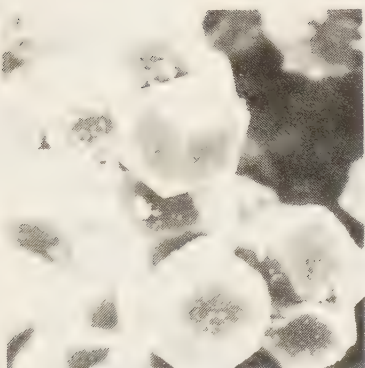


Abb. 25a, unbehandelt, 1200x



Abb. 25b, 13000x

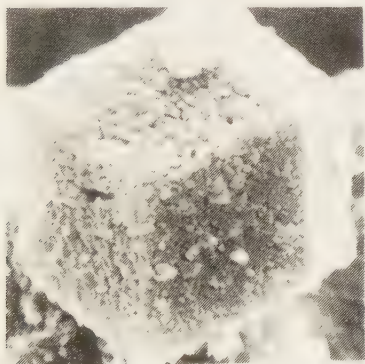


Abb. 25c, 400°C, 3200x



Abb. 25d, 700°C(schnell) 1200x



Abb. 25e, 700°C, 3000x
(0,50/min)

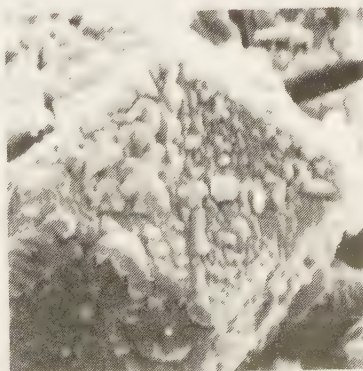


Abb. 25f, 6000x

E Zusammenfassung und Diskussion

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß bei C_3AH_6 neben der Mischkristallbildung mit Grossular noch eine ähnliche Mischkristallbildung mit hypothetischen Endgliedern besteht, die anstelle des Si beim Grossular ein S^{6+} - bzw. ein Cr^{6+} oder Se^{6+} - Ion besitzen. Die Diadochie hat in allen drei Fällen nur geringes Ausmaß. Ein Molekül der C_3AH_6 - Mischkristalle kann bei nicht durch die Einwaage vorgegebenem Wertigkeitsausgleich maximal 6 Mol% der Sulfat-, 10 Mol% der Chromat- und 3 Mol% der Selenatendkomponente enthalten. Besteht die Möglichkeit eines Ladungsausgleichs durch ein Angebot von Na^+ - und Li^+ - Ionen, steigert sich der maximal mögliche Einbau auf 10 Mol% Sulfat-, 16 Mol% Chromat- und 12 Mol% Selenatendkomponente. Der Ladungsausgleich geschieht in diesem Falle vorwiegend durch das Na^+ . Diese Angaben beziehen sich auf Wasserdampfsättigungsdruck. Bei höheren Drucken scheinen die Mischkristallgebiete etwas größer zu sein.

Die Mischkristallbildung beschränkt sich auf Temperaturen über $170^{\circ}C$. Darunter reagiert C_3AH_6 mit den ZO_4^- Ionen unter Bildung der Verbindungen $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaZO_4 \cdot nH_2O$. (Monosulfat-, chromat-, selenat) und $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaZO_4 \cdot 32H_2O$ ((Chromat-, Selenat-)-Ettringit)). Die Zusammensetzung der Grenzmischkristalle ist deutlich von der Bildungstemperatur abhängig. Der Einbau beginnt bei $170^{\circ}C$. In den Sulfatreihen erreicht er sein Maximum

bei 240°C , in den Chromatreihen bei 250°C . Diese beiden Temperaturen sind gleichzeitig die oberste Grenze der thermischen Stabilität von C_3AH_6 - Mischkristallen bei H_2O - Sättigungsdruck. Darüber beginnt das Stabilitätsgebiet von $\text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3$. Der Einbau der ZO_4 - Ionen führt zu einer Erhöhung der Stabilität des C_3AH_6 , das als reine Verbindung bereits bei 222°C zerfällt.

Die Stabilität der Verbindung bei einem Wasserdampf-partialdruck von einer Atmosphäre wurde ebenfalls untersucht. Die Temperatur der ersten Entwässerungsstufe bleibt fast unbeeinflusst von dem ZO_4 - Gehalt der Mischkristalle. Im Falle des Chromats ist eine leichte Erhöhung der Dehydratationstemperatur festzustellen.

Die Temperatur der zweiten Dehydratationsreaktion ist deutlich von der Mischkristallzusammensetzung abhängig. Sie liegt bei dem sulfatreichsten Mischkristall um 60°C tiefer als bei reinem C_3AH_6 . Das steht im Widerspruch zu der bisher geltenden Auffassung, daß die zweite Dehydratationsreaktion den Zerfall von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ darstellt, das bei der ersten Entwässerungsstufe als Reaktionsprodukt entstanden sein sollte.

Neben der quantitativen Bestimmung des ZO_4 - Einbaus wurde auch untersucht, welche Position in der Struktur von den Z^{6+} - Ionen eingenommen wird, und ob sie tatsächlich in tetraedrischer Koordination vorliegen. Durch die Ramanspektren konnte das Vorhandensein der

ZO_4 - Baugruppen mit großer Empfindlichkeit nachgewiesen werden. Das Zentralatom dieser Baugruppe kann symmetriebedingt in der C_3AH_6 - Struktur nur auf der tetraedrisch von Sauerstoff umgebenen 24 d- Position untergebracht werden.

Der röntgenographische Nachweis der Besetzung dieser Punktlage gelang nicht zufriedenstellend. Mit Hilfe von Intensitätsdaten von Pulveraufnahmen konnte nachgewiesen werden, daß sich durch den Einbau der Z^{6+} -Ionen die Ortsparameter des Sauerstoffs ändern. Strukturverfeinerungen von reinem C_3AH_6 und von einem sulfathaltigen Mischkristall zeigten, daß diese Änderungen sehr klein sind. Sie liegen innerhalb der doppelten Standardabweichung, mit der diese Parameter bestimmt werden konnten. Die Strukturverfeinerung des reinen C_3AH_6 ergab gegenüber den bisher veröffentlichten eine Verbesserung bezüglich des R - Wertes und der Zahl der verfeinerten Parameter. Das wurde durch die große Zahl (461) der verwendeten symmetrisch unabhängigen Reflexe möglich. Die Position der Wasserstoffionen wurde mit isotropen Temperaturfaktoren berechnet, die Temperaturfaktoren der übrigen Atome wurden anisotrop verfeinert. Es wurde ein R - Wert von 4,8 % erreicht. Die Verfeinerung der Struktur des sulfathaltigen Mischkristalls ergab nur geringe Abweichungen. Der deutlichste Unterschied zeigt sich in der Länge der Kante, die dem CaO_8 - Würfel und dem AlO_6 -Oktaeder

gemeinsam ist. Sie ist beim Mischkristall um $0,009 \text{ \AA}$ kürzer als bei der Endkomponente.

Bei der Untersuchung der Entwässerungsreaktion mit dem Rasterelektronenmikroskop zeigte sich, daß sich die Dehydratation, die nach Kuzel (1969) orientiert, d. h. unter Beibehaltung der kristallographischen Achsenrichtungen, verläuft, sich dennoch im äußeren Erscheinungsbild des Kristalls durch eine beginnende Zerstörung bemerkbar macht. Oberhalb der zweiten Dehydratationsstufe sind Phasenneubildungen zu erkennen.

Es wurde bereits gesagt, daß sich die hier festgestellten Mischkristallbildungen auf Temperaturen über 170°C beschränken. Auf die Erhärtung aluminatischer Bindemittel hat diese Erscheinung daher keinen Einfluß. Der Sulfatgehalt der Tonerdezemente steht voll zur Bildung des Ettringits zur Verfügung. Eine Stabilisierung des C_5AH_6 findet nicht statt.

Weiterhin wurde festgestellt, daß die Ramanspektroskopie eine sehr geeignete Methode ist, die bei Silikaten häufig nur anhand des analytisch ermittelten Si - Defizits postulierte Besetzung von Si - Plätzen durch Al nachzuweisen oder zu widerlegen. Es wurde auch gezeigt, daß sich auf den Si -Positionen von Silikatstrukturen auch Atome befinden können, die bei den routinemäßigen Silikatanalysen nicht erfaßt werden. Es erscheint möglich, daß im Falle eines Si - Defizits gegenüber der

idealen Formel das Si nicht nur durch drei- und fünfwertige Atome, (z. B. Al und P), sondern auch durch S^{6+} und Cr^{6+} ersetzt wird. Bei Mineralien aus magmatischen Gesteinen ist das nicht zu erwarten, da der niedrige Sauerstoffpartialdruck in Magmen die höchsten Oxydationsstufen von S und Cr nicht zuläßt. Bei während einer Metamorphose gebildeten Mineralien ist es dagegen nicht unwahrscheinlich, zumal in sedimentären Ausgangsgesteinen (z. B. Mergeln) oft große Mengen Sulfat vorhanden sind, über deren Schicksal bei der Metamorphose wenig bekannt ist. Als Beispiel seien die Na-reichen Granate aus Diamanteinschlüssen und diamantführenden Eklogiten genannt. Nach Sobolev wird der hohe Alkaligehalt durch den gekoppelten Ersatz (Ca, Al^{VI}) (Na, Ti^{VI}) oder (Ca, Al^{VI}) (Na, Si^{VI}) ermöglicht. Da beide Mechanismen nicht bewiesen wurden, kann als weitere Alternative noch der Ersatz von Si durch S^{6+} , d. h. (Ca, Si) (Na, S) erwogen werden. Gerade für solche Probleme bietet sich die Ramanspektroskopie an. Analog ergibt sich eine Alternative zu der von Beus geäußerten Ansicht, daß der bei Ersatz von Si durch Be in Granaten notwendig werdende Ladungsausgleich nur durch den gleichzeitigen Einbau von Seltenen Erden auf die Plätze zweiwertiger Elemente erreicht werden kann. Der gekoppelte Ersatz (Si, Si) (S, Be) erscheint nach

den vorliegenden Untersuchungen auch möglich.

Es wäre daher von großem Interesse, metamorph gebildete Inselsilikate, also vor allem Granate mit hohem Alkaligehalt, auf ihren Sulfatgehalt zu untersuchen. Dem dürften die analytischen Schwierigkeiten bei der Sulfatbestimmung, die auch in dieser Arbeit hinderlich waren, im Wege stehen.

A N H A N G

Verzeichnis der Abkürzungen, die im Anhang
verwendet werden :

G	C_3AH_6 - Mischkristalle
CH	$Ca(OH)_2$
C_4	$C_4A_3H_5$
Bo	Böhmit
An	Anhydrit
Cc	Calcit
Ccr	$CaCrO_4$
MS	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot nH_2O$
MC	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCrO_4 \cdot nH_2O$
MSe	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSeO_4 \cdot nH_2O$
?	nicht identifizierte Spuren weiterer Phasen

Tabelle A 1 : Synthesen der Sulfatserie 1 a :



x	Sulfateinwaage als Al-Sulfat (a) od. Ca-Sulfat (c) od. K -Sulfat (k)	Phasen- bestand	Gitterkonstan- te des C_3AH_6 - Mischkristalls
1,5	a	G, An, Bo	12,525
0,1	a	G, An, Bo	12,5612
0,2	c	G, CH, An	12,5399
0,5	c	G, An, Bo	12,5347
0,4	c	G, An, (Bo, Cc)	12,5312
0,2	a	G, An, (Bo, Cc)	12,5405
0,02	a	G, Cc, (Bo)	12,5741
0,05	a	G, Cc, An, (Bo)	12,5702
0,08	a	G, (Cc, An, Bo)	12,5518
0,15	a	G, An, (Bo, Cc)	12,5483
0,25	a	G, An, (Bo, Cc)	12,5433
0,35	a	G, An, (Bo, Cc, CH)	12,5379
0,12	a	G, An	12,5488
0,5	a	G, An	12,5346
0,6	a	G, An, (Cc)	12,5294
0,7	a	G, An	12,5230
0,01	k	G	12,5705
0,02	k	G	12,5697
0,06	k	G, CH	12,5659
0,1	k	G, CH	12,5432
0,5	k	G, CH	12,5417

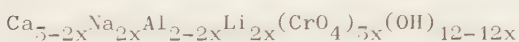
Die Gitterkonstanten in dieser wie in den folgenden Tabellen sind mit einer Standardabweichung von $\pm 0.001 \text{ \AA}$ gemessen.

Tabelle A 2 : Synthesen der Sulfatserie 1 b



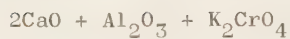
x	Phasen- bestand	Gitterkonstante des C_3AH_6 -Mischkristalls
0,075	G, An	12,5322
0,1	G, CH	12,5345
0,2	G, An, CH	12,5302
0,25	G, An, CH, C4	12,5295
0,3	G, An	12,5294
0,355	G, An, C4	12,4861
0,5	G, An, (Cc, CH)	12,5255

Tabelle A 3 : Synthesen der Chromatserie 2 b



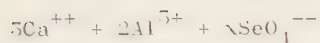
x	Phasen- bestand	Gitterkonstante des C_3AH_6 - Mischkristalls
0,05	G, Ccr, C4	12,5475
0,1	G, (Bo, Cc)	12,5302
0,15	G, (CH)	12,5230
0,2	G, (CH, Ccr)	12,5179
0,25	G, Ccr	12,5037
0,355	G, Ccr	12,5039
0,5	G, Ccr	12,5249

Tabelle A 4 : Synthesen der Chromatserie 2 a :



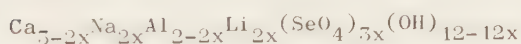
x	Phasen- stand	Gitterkonstante des C_3AH_6 - Mischkristalls (Å)	analytisch be- stimmter Chromat- gehalt (At./For- meleinheit)
0,01	G	12,5735	0,01
0,02	G, (CH)	12,5718	0,016
0,03	G	-	0,024
0,04	G	12,5702	0,038
0,05	G	-	0,040
0,06	G	12,5655	0,048
0,07	G	-	0,037
0,08	G, (CH)	12,5623	0,040
0,09	G, (CH)	-	0,044
0,1	G	12,5617	-
0,15	G	12,5559	0,059
0,2	G, (CH)	12,5549	0,073
0,25	G	12,5548	0,107
0,5	G	12,5553	0,11
1,0	G, (CH)	12,5489	0,107
1,5	G	12,5459	0,103
2,1	G	12,5500	0,07
3,0	G	12,5456	0,141

Tabelle A 5 : Selenatserie 3 a :



x	Phasenbestand	Gitterkonstante
0,025	G	12,5742
0,05	G, (CH)	12,5700
0,075	G	12,5655
0,1	G, C, (MSe)	12,5631
0,15	G, (?)	12,5634
0,2	G	12,5605
0,25	G, MSe	12,5658
0,5	G, Bo, MSe	12,5653
0,5	kein G	----

Tabelle A 6 : Selenatserie 3 b :



x	Phasenbestand	Gitterkonstante
0,05	G	12,5388
0,1	G, (CH)	12,5214
0,2	G	12,4892
0,5	G	12,4887

Tabelle A 7 : Berylliumhaltige Serien 1c, 2c und 3c :
 $5\text{Ca}^{++} + 2\text{Al}^{3+} + \text{Be}^{2+} + \text{C}_3\text{AH}_6$

x	Z-Ion	Phasenbestand	Gitterkonstante des C_3AH_6 -Mischkristalls
0,5	Se	G, Bo, BeO ?	12,564
0,1667	Cr	G, Ccr, Bo, ?	12,5635
0,3333	Cr	G, Ccr, Bo	12,5561
0,5	Cr	G, Ccr, Bo, ?	12,4873
0,1667	S	G, An, (Bo)	12,5488
0,3333	S	G, An, ?	12,5351

Tabelle A 8 : Ramanspektren

C_3AH_6	CaSO_4		Ca(OH)_2	$\text{C}_4\text{A}_5\text{H}_5$	CaCrO_4
550	70	<u>507</u>	166	112	122
540	85	617	267	198	511
3658	95	656	288	254	592
	118	685	<u>366</u>	315	465
	152	<u>1024</u>	1095	<u>518</u>	<u>885</u>
	141	1118	5625	895	915
	160	<u>1156</u>		1118	
	177	1169		5258	
	242			5627	
	<u>425</u>			5655	

Tabelle A 9 : Strukturfaktoren von C_3AH_6

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c
1	0	0	24949	27193.	1	0	0	2592	-1593.
2	0	0	32339	32238.	2	0	0	203	1834.
3	0	0	4583	4053.	3	0	0	282	-2836.
4	0	0	15298	15652.	4	0	0	238	20629.
5	0	0	1508	16528.	5	0	0	256	2470.
6	0	0	1234	12233.	6	0	0	209	479.
7	0	0	20308	-21053.	7	0	0	528	-5308.
8	0	0	10500	9987.	8	0	0	480	4821.
9	0	0	835	8622.	9	0	0	487	5222.
10	0	0	849	-8245.	10	0	0	201	-1901.
11	0	0	10383	-10468.	11	0	0	272	-3267.
12	0	0	473	4754.	12	0	0	354	1075.
13	0	0	1214	-2084.	13	0	0	207	1738.
14	0	0	2159	-2073.	14	0	0	381	3580.
15	0	0	960	-7303.	15	0	0	884	-87.
16	0	0	9588	-8868.	16	0	0	231	-2387.
17	0	0	25021	26950.	17	0	0	42	-97.
18	0	0	21623	22184.	18	0	0	782	2024.
19	0	0	10526	10220.	19	0	0	155	308.
20	0	0	2747	2341.	20	0	0	8	-810.
21	0	0	8697	8222.	21	0	0	233	11622.
22	0	0	9356	9706.	22	0	0	4957	4670.
23	0	0	2338	1957.	23	0	0	2009	-16624.
24	0	0	1385	1250.	24	0	0	33	893.
25	0	0	1327	13039.	25	0	0	263	2338.
26	0	0	1094	-1779.	26	0	0	267	3220.
27	0	0	2006	-591.	27	0	0	355	-3648.
28	0	0	10140	-10151.	28	0	0	232	-2470.
29	0	0	1199	1202.	29	0	0	202	-1659.
30	0	0	1187	1054.	30	0	0	950	9188.
31	0	0	2208	2134.	31	0	0	422	-1510.
32	0	0	21403	-13840.	32	0	0	4073	-1920.
33	0	0	21210	21893.	33	0	0	3889	3828.
34	0	0	10921	-11111.	34	0	0	4011	-4087.
35	0	0	10448	10312.	35	0	0	321	-3194.
36	0	0	4221	4114.	36	0	0	5267	-5209.
37	0	0	1259	15014.	37	0	0	79	-740.
38	0	0	1200	1177.	38	0	0	234	-4019.
39	0	0	5671	5578.	39	0	0	235	-1894.
40	0	0	8693	8684.	40	0	0	240	-3005.
41	0	0	7717	-7810.	41	0	0	344	3344.
42	0	0	2116	2111.	42	0	0	78	-827.
43	0	0	1	-283.	43	0	0	403	-54.
44	0	0	2239	2107.	44	0	0	24	2663.
45	0	0	4207	3579.	45	0	0	34	-823.
46	0	0	8086	8080.	46	0	0	101	-1134.
47	0	0	8441	8446.	47	0	0	426	-4260.
48	0	0	4534	4847.	48	0	0	426	2425.
49	0	0	16069	-16889.	49	0	0	101	101.
50	0	0	1433	1439.	50	0	0	426	-4260.
51	0	0	10300	10303.	51	0	0	426	2425.
52	0	0	10494	10504.	52	0	0	101	101.
53	0	0	8850	-8834.	53	0	0	426	-4260.
54	0	0	1485	1502.	54	0	0	101	101.
55	0	0	1043	-1043.	55	0	0	426	-4260.
56	0	0	1043	1050.	56	0	0	101	101.
57	0	0	1043	1043.	57	0	0	426	-4260.
58	0	0	1043	1043.	58	0	0	101	101.
59	0	0	1043	1043.	59	0	0	426	-4260.
60	0	0	1043	1043.	60	0	0	101	101.
61	0	0	1043	1043.	61	0	0	426	-4260.
62	0	0	1043	1043.	62	0	0	101	101.
63	0	0	1043	1043.	63	0	0	426	-4260.
64	0	0	1043	1043.	64	0	0	101	101.
65	0	0	1043	1043.	65	0	0	426	-4260.
66	0	0	1043	1043.	66	0	0	101	101.
67	0	0	1043	1043.	67	0	0	426	-4260.
68	0	0	1043	1043.	68	0	0	101	101.
69	0	0	1043	1043.	69	0	0	426	-4260.
70	0	0	1043	1043.	70	0	0	101	101.
71	0	0	1043	1043.	71	0	0	426	-4260.
72	0	0	1043	1043.	72	0	0	101	101.
73	0	0	1043	1043.	73	0	0	426	-4260.
74	0	0	1043	1043.	74	0	0	101	101.
75	0	0	1043	1043.	75	0	0	426	-4260.
76	0	0	1043	1043.	76	0	0	101	101.
77	0	0	1043	1043.	77	0	0	426	-4260.
78	0	0	1043	1043.	78	0	0	101	101.
79	0	0	1043	1043.	79	0	0	426	-4260.
80	0	0	1043	1043.	80	0	0	101	101.
81	0	0	1043	1043.	81	0	0	426	-4260.
82	0	0	1043	1043.	82	0	0	101	101.
83	0	0	1043	1043.	83	0	0	426	-4260.
84	0	0	1043	1043.	84	0	0	101	101.
85	0	0	1043	1043.	85	0	0	426	-4260.
86	0	0	1043	1043.	86	0	0	101	101.
87	0	0	1043	1043.	87	0	0	426	-4260.
88	0	0	1043	1043.	88	0	0	101	101.
89	0	0	1043	1043.	89	0	0	426	-4260.
90	0	0	1043	1043.	90	0	0	101	101.
91	0	0	1043	1043.	91	0	0	426	-4260.
92	0	0	1043	1043.	92	0	0	101	101.
93	0	0	1043	1043.	93	0	0	426	-4260.
94	0	0	1043	1043.	94	0	0	101	101.
95	0	0	1043	1043.	95	0	0	426	-4260.
96	0	0	1043	1043.	96	0	0	101	101.
97	0	0	1043	1043.	97	0	0	426	-4260.
98	0	0	1043	1043.	98	0	0	101	101.
99	0	0	1043	1043.	99	0	0	426	-4260.
100	0	0	1043	1043.	100	0	0	101	101.

h	k	l	P ₀	P ₁	h	k	l	P ₀	P ₁
18	11	1	1920	-2290.	15	9	2	5929	-1601.
13	12		2206	-2221.	13	9		1397	-3428.
15	12		1172	-787.	10	9		2728	-2780.
17	12		697	-279.	12	10		11300	11570.
14	13		1062	1000.	10	10		694	324.
16	13		494	-249.	16	10		514	495.
15	14		2381	-2684.	16	10		2284	-2554.
4	12		10460	10030.	11	11		1800	1083.
8	12		10511	10243.	13	11		4430	4382.
12	12		12194	12323.	15	11		2307	2190.
16	12		1815	1408.	17	11		2324	2175.
20	12		5437	6377.	14	12		5324	5701.
3	13		6037	-5361.	16	12		5959	-6480.
5	13		16404	16720.	16	12		5155	5887.
9	13		2240	2213.	13	13		4015	-3610.
11	13		8532	7877.	15	13		2709	-2007.
13	13		4939	4645.	17	13		4129	-4259.
15	13		16166	6056.	16	14		460	-7.
17	13		7558	7575.	15	15		1380	-1464.
19	13		3887	3840.	9	15		4208	-4199.
21	13		3805	5769.	10	15		5359	5249.
6	14		3646	3672.	14	15		2000	-769.
8	14		22208	23681.	18	15		3286	3735.
10	14		10222	-9955.	5	14		5159	-4694.
12	14		16506	16542.	9	14		4976	-4863.
14	14		439	-193.	9	14		2673	-2637.
16	14		13506	13554.	11	14		557	-460.
18	14		8902	-9207.	13	14		3001	-3074.
20	14		5384	5502.	15	14		1304	-1323.
5	15		1717	-1241.	17	14		806	-773.
7	15		17533	-17287.	19	14		0	193.
9	15		2868	-2574.	21	14		916	949.
11	15		6791	-6205.	6	15		5050	-4825.
13	15		5506	-5380.	8	15		7649	-7566.
15	15		1597	-1469.	10	15		7746	7563.
17	15		2662	-2532.	12	15		3741	3550.
19	15		2555	-2525.	14	15		4593	-4782.
21	15		1562	-2478.	16	15		1486	-1732.
3	16		1570	-1540.	18	15		2337	2726.
5	16		1818	1534.	20	15		1699	1616.
7	16		3587	-3445.	7	16		6443	-6225.
9	16		10200	10381.	9	16		7190	7031.
11	16		1976	1964.	11	16		11453	-11257.
13	16		631	380.	13	16		3072	-316.
15	16		577	-14.	15	16		5267	-5270.
17	16		4652	5248.	17	16		4117	4212.
19	16		10220	9974.	19	16		3511	-3604.
21	16		5228	4880.	21	16		2332	2217.
3	17		6512	6233.	23	16		2717	2870.
5	17		3879	3750.	25	16		1470	-3449.
7	17		6478	6339.	27	16		3214	-3507.
9	17		3457	3430.	29	16		1444	-1100.
11	17		2941	3033.	31	16		2839	3153.
13	17		1546	1605.	33	16		539	134.
15	17		7348	7530.	35	16		1435	-1213.
17	17		1319	-1243.	37	16		713	544.
19	17		1680	1339.	39	16		285	111.
21	17		1041	1132.	41	16		0	-232.
3	18		5276	5993.	43	16		2055	1604.
5	18		7152	-7081.	45	16		1108	-1348.
7	18		6740	-6687.	47	16		2163	2109.
9	18		3160	-3057.	49	16		1093	1003.

h	k	l	P ₀	P _e	h	k	l	P ₀	P _e
14	9	0	5897	-5940.	17	11	4	1045	-1208.
16	9	0	5900	794.	12	12	4	9231	-6381.
18	9	0	2094	2497.	14	12	4	477	-230.
11	10	0	4000	4007.	16	12	r	913	-234.
13	10	0	3830	-3870.	15	13	r	877	1108.
15	10	0	5167	5221.	17	13	r	800	-779.
17	10	0	2822	-3057.	14	14	r	4635	5138.
19	10	0	2551	2780.	16	14	r	4313	4941.
12	11	0	551	-516.	10	15	0	10781	10628.
14	11	0	2240	-2409.	10	15	0	7096	-6890.
16	11	0	478	-477.	14	15	0	5731	5890.
18	11	0	2286	2620.	14	15	0	2236	-2033.
13	12	0	1675	-2117.	14	15	0	12891	-11764.
15	12	0	1037	980.	9	16	0	7108	6890.
17	12	0	344	-201.	11	16	0	5588	-5423.
19	12	0	3419	-3654.	13	16	0	3894	3213.
10	13	0	1333	1037.	15	16	0	4321	-4163.
12	13	0	1022	-2724.	17	16	0	500	-74.
14	13	0	30869	-21434.	19	16	0	0	-261.
16	13	0	3932	8849.	10	17	0	2141	1264.
18	13	0	5568	-5030.	12	17	0	3064	-3633.
20	13	0	105	344.	14	17	0	3144	1944.
11	14	0	5214	-5528.	16	17	0	3031	2724.
13	14	0	5171	5118.	18	17	0	3822	-1411.
15	14	0	3250	3162.	20	17	0	3822	-3166.
17	14	0	1885	-1948.	11	18	0	2997	701.
19	14	0	2045	1544.	13	18	0	1767	-2957.
10	15	0	147	-262.	15	18	0	1543	1543.
12	15	0	1790	-1717.	17	18	0	2097	-1020.
14	15	0	1331	-1485.	19	18	0	1000	1423.
16	15	0	1025	18120.	21	18	0	431	523.
18	15	0	11687	11351.	23	18	0	32	-239.
20	15	0	13571	13470.	25	18	0	2601	-2735.
11	16	0	158	-1922.	27	18	0	429	1031.
13	16	0	3234	3109.	29	18	0	4580	4826.
15	16	0	170	7375.	31	18	0	243	381.
17	16	0	5621	5910.	33	18	0	2191	-2488.
19	16	0	2190	558.	35	18	0	2195	2472.
10	17	0	1807	1553.	37	18	0	2403	-1039.
12	17	0	4555	-4590.	39	18	0	3310	3405.
14	17	0	2529	2507.	41	18	0	2537	-2604.
16	17	0	801	063.	43	18	0	2031	1400.
18	17	0	1791	-1777.	45	18	0	1800	4503.
20	17	0	1108	-1230.	47	18	0	2030	2047.
11	18	0	13448	11461.	49	18	0	2442	-2314.
13	18	0	13190	-13111.	51	18	0	443	435.
15	18	0	593	554.	53	18	0	2280	-2370.
17	18	0	7350	-7100.	55	18	0	388	-05.
19	18	0	5416	5985.	57	18	0	2302	2577.
21	18	0	6200	-6467.	59	18	0	3320	-122.
12	19	0	3257	-3037.	61	18	0	4395	-1453.
14	19	0	610	-602.	63	18	0	3	23.
16	19	0	601	64.	65	18	0	10132	10033.
18	19	0	423	101.	67	18	0	1759	1496.
20	19	0	443	550.	69	18	0	4839	-5573.
10	20	0	12313	12336.	71	18	0	3000	-3040.
12	20	0	2000	-017.	73	18	0	6101	-5701.
14	20	0	5000	5039.	75	18	0	5024	-4433.
16	20	0	4113	4207.	77	18	0	2135	-2670.
18	20	0	793	5110.	79	18	0	1072	-3434.
20	20	0	600	-19.	81	18	0	1268	-4103.
11	21	0	1410	2109.	83	18	0	1410	-3382.

h	k	l	P _o	P _e	h	k	l	P _o	P _e
1	1	1	1731	1732	14	13	-	2802	-2842.
1	1	2	1732	1733	14	13	-	220	160.
1	1	3	1733	1734	15	14	-	3477	-4110.
1	1	4	1734	1735	16	15	-	3555	19299.
1	1	5	1735	1736	16	15	-	9903	9822.
1	1	6	1736	1737	16	15	-	12765	13060.
1	1	7	1737	1738	17	16	-	3928	-1827.
1	1	8	1738	1739	18	17	-	1341	-1385.
1	1	9	1739	1740	18	17	-	607	172.
1	1	10	1740	1741	19	18	-	1363	1350.
1	1	11	1741	1742	19	18	-	1363	1350.
1	1	12	1742	1743	20	19	-	6041	-6128.
1	1	13	1743	1744	20	19	-	736	543.
1	1	14	1744	1745	20	19	-	1125	1520.
1	1	15	1745	1746	21	20	-	797	542.
1	1	16	1746	1747	21	20	-	1207	1137.
1	1	17	1747	1748	21	20	-	6228	-6342.
1	1	18	1748	1749	22	21	-	765	685.
1	1	19	1749	1750	22	21	-	6702	6897.
1	1	20	1750	1751	23	22	-	4392	4850.
1	1	21	1751	1752	23	22	-	1176	-1092.
1	1	22	1752	1753	24	23	-	1513	1676.
1	1	23	1753	1754	24	23	-	7803	-7325.
1	1	24	1754	1755	25	24	-	1823	1823.
1	1	25	1755	1756	25	24	-	4701	4741.
1	1	26	1756	1757	26	25	-	2372	-2372.
1	1	27	1757	1758	26	25	-	1450	1401.
1	1	28	1758	1759	27	26	-	1795	-2240.
1	1	29	1759	1760	27	26	-	211	211.
1	1	30	1760	1761	28	27	-	275	3639.
1	1	31	1761	1762	28	27	-	1824	1724.
1	1	32	1762	1763	29	28	-	1694	1770.
1	1	33	1763	1764	29	28	-	1653	-1604.
1	1	34	1764	1765	30	29	-	2208	2546.
1	1	35	1765	1766	30	29	-	4952	5285.
1	1	36	1766	1767	31	30	-	1022	-1156.
1	1	37	1767	1768	31	30	-	3828	4003.
1	1	38	1768	1769	32	31	-	3900	1825.
1	1	39	1769	1770	32	31	-	2486	2381.
1	1	40	1770	1771	33	32	-	4803	5126.
1	1	41	1771	1772	33	32	-	2661	-2704.
1	1	42	1772	1773	34	33	-	396	-230.
1	1	43	1773	1774	34	33	-	2872	2732.
1	1	44	1774	1775	35	34	-	5473	-5667.
1	1	45	1775	1776	35	34	-		
1	1	46	1776	1777					
1	1	47	1777	1778					
1	1	48	1778	1779					
1	1	49	1779	1780					
1	1	50	1780	1781					
1	1	51	1781	1782					
1	1	52	1782	1783					
1	1	53	1783	1784					
1	1	54	1784	1785					
1	1	55	1785	1786					
1	1	56	1786	1787					
1	1	57	1787	1788					
1	1	58	1788	1789					
1	1	59	1789	1790					
1	1	60	1790	1791					
1	1	61	1791	1792					
1	1	62	1792	1793					
1	1	63	1793	1794					
1	1	64	1794	1795					
1	1	65	1795	1796					
1	1	66	1796	1797					
1	1	67	1797	1798					
1	1	68	1798	1799					
1	1	69	1799	1800					
1	1	70	1800	1801					
1	1	71	1801	1802					
1	1	72	1802	1803					
1	1	73	1803	1804					
1	1	74	1804	1805					
1	1	75	1805	1806					
1	1	76	1806	1807					
1	1	77	1807	1808					
1	1	78	1808	1809					
1	1	79	1809	1810					
1	1	80	1810	1811					
1	1	81	1811	1812					
1	1	82	1812	1813					
1	1	83	1813	1814					
1	1	84	1814	1815					
1	1	85	1815	1816					
1	1	86	1816	1817					
1	1	87	1817	1818					
1	1	88	1818	1819					
1	1	89	1819	1820					
1	1	90	1820	1821					
1	1	91	1821	1822					
1	1	92	1822	1823					
1	1	93	1823	1824					
1	1	94	1824	1825					
1	1	95	1825	1826					
1	1	96	1826	1827					
1	1	97	1827	1828					
1	1	98	1828	1829					
1	1	99	1829	1830					
1	1	100	1830	1831					
1	1	101	1831	1832					
1	1	102	1832	1833					
1	1	103	1833	1834					
1	1	104	1834	1835					
1	1	105	1835	1836					
1	1	106	1836	1837					
1	1	107	1837	1838					
1	1	108	1838	1839					
1	1	109	1839	1840					
1	1	110	1840	1841					
1	1	111	1841	1842					
1	1	112	1842	1843					
1	1	113	1843	1844					
1	1	114	1844	1845					
1	1	115	1845	1846					
1	1	116	1846	1847					
1	1	117	1847	1848					
1	1	118	1848	1849					
1	1	119	1849	1850					
1	1	120	1850	1851					
1	1	121	1851	1852					
1	1	122	1852	1853					
1	1	123	1853	1854					
1	1	124	1854	1855					
1	1	125	1855	1856					
1	1	126	1856	1857					
1	1	127	1857	1858					
1	1	128	1858	1859					
1	1	129	1859	1860					
1	1	130	1860	1861					
1	1	131	1861	1862					
1	1	132	1862	1863					
1	1	133	1863	1864					
1	1	134	1864	1865					
1	1	135	1865	1866					
1	1	136	1866	1867					
1	1	137	1867	1868					
1	1	138	1868	1869					
1	1	139	1869	1870					
1	1	140	1870	1871					
1	1	141	1871	1872					
1	1	142	1872	1873					
1	1	143	1873	1874					
1	1	144	1874	1875					
1	1	145	1875	1876					
1	1	146	1876	1877					
1	1	147	1877	1878					
1	1	148	1878	1879					
1	1	149	1879	1880					
1	1	150	1880	1881					
1	1	151	1881	1882					
1	1	152	1882	1883					
1	1	153	1883	1884					
1	1	154	1884	1885					
1	1	155	1885	1886					
1	1	156	1886	1887					
1	1	157	1887	1888					
1	1	158	1888	1889					
1	1	159	1889	1890					
1	1	160	1890	1891					
1	1	161	1891	1892					
1	1	162	1892	1893					
1	1	163	1893	1894					
1	1	164	1894	1895					
1	1	165	1895	1896					
1	1	166	1896	1897					
1	1	167	1897	1898					
1	1	168	1898	1899					
1	1	169	1899	1900					
1	1	170	1900	1901					
1	1	171	1901	1902					
1	1	172	1902	1903					
1	1	173	1903	1904					
1	1	174	1904	1905					
1	1	175	1905	1906					
1	1	176	1906	1907					
1	1	177	1907	1908					
1	1	178	1908	1909					
1	1	179	1909	1910					
1	1	180	1910	1911					
1	1	181	1911	1912					
1	1	182	1912	1913					
1	1	183	1913	1914					
1	1	184	1914	1915					

Tabelle A 10 : Strukturaktoren des Sulfathydrogranats

	k	l	P.	P.		k	l	P.	P.
0	0	0	25862	25879.	0	0	0	4032	4032.
1	1	1	32604	32645.	11	8	4	679	-580.
2	2	2	3994	3552.	13	8	6	296	57.
3	3	3	32379	32393.	10	9	1	3908	-4151.
4	4	4	19606	-19352.	12	6	2	1335	-1786.
5	5	5	9063	9130.	11	10	0	4649	4574.
6	6	6	5703	5881.	13	9	2	9483	9564.
7	7	7	3558	-3476.	14	8	3	9128	9053.
8	8	8	8995	-9057.	15	7	4	10469	10726.
9	9	9	3623	3667.	16	6	5	5327	-4952.
10	10	10	8341	-8272.	17	5	6	15340	15285.
11	11	11	2310	23460.	18	4	7	3032	1844.
12	12	12	4030	-16767.	19	3	8	1387	7214.
13	13	13	4035	34411.	20	2	9	4209	4140.
14	14	14	1116	1140.	21	1	10	5303	5143.
15	15	15	1116	1140.	22	0	11	0	0.
16	16	16	1116	1140.	23	0	12	0	0.
17	17	17	1116	1140.	24	0	13	0	0.
18	18	18	1116	1140.	25	0	14	0	0.
19	19	19	1116	1140.	26	0	15	0	0.
20	20	20	1116	1140.	27	0	16	0	0.
21	21	21	1116	1140.	28	0	17	0	0.
22	22	22	1116	1140.	29	0	18	0	0.
23	23	23	1116	1140.	30	0	19	0	0.
24	24	24	1116	1140.	31	0	20	0	0.
25	25	25	1116	1140.	32	0	21	0	0.
26	26	26	1116	1140.	33	0	22	0	0.
27	27	27	1116	1140.	34	0	23	0	0.
28	28	28	1116	1140.	35	0	24	0	0.
29	29	29	1116	1140.	36	0	25	0	0.
30	30	30	1116	1140.	37	0	26	0	0.
31	31	31	1116	1140.	38	0	27	0	0.
32	32	32	1116	1140.	39	0	28	0	0.
33	33	33	1116	1140.	40	0	29	0	0.
34	34	34	1116	1140.	41	0	30	0	0.
35	35	35	1116	1140.	42	0	31	0	0.
36	36	36	1116	1140.	43	0	32	0	0.
37	37	37	1116	1140.	44	0	33	0	0.
38	38	38	1116	1140.	45	0	34	0	0.
39	39	39	1116	1140.	46	0	35	0	0.
40	40	40	1116	1140.	47	0	36	0	0.
41	41	41	1116	1140.	48	0	37	0	0.
42	42	42	1116	1140.	49	0	38	0	0.
43	43	43	1116	1140.	50	0	39	0	0.
44	44	44	1116	1140.	51	0	40	0	0.
45	45	45	1116	1140.	52	0	41	0	0.
46	46	46	1116	1140.	53	0	42	0	0.
47	47	47	1116	1140.	54	0	43	0	0.
48	48	48	1116	1140.	55	0	44	0	0.
49	49	49	1116	1140.	56	0	45	0	0.
50	50	50	1116	1140.	57	0	46	0	0.
51	51	51	1116	1140.	58	0	47	0	0.
52	52	52	1116	1140.	59	0	48	0	0.
53	53	53	1116	1140.	60	0	49	0	0.
54	54	54	1116	1140.	61	0	50	0	0.
55	55	55	1116	1140.	62	0	51	0	0.
56	56	56	1116	1140.	63	0	52	0	0.
57	57	57	1116	1140.	64	0	53	0	0.
58	58	58	1116	1140.	65	0	54	0	0.
59	59	59	1116	1140.	66	0	55	0	0.
60	60	60	1116	1140.	67	0	56	0	0.
61	61	61	1116	1140.	68	0	57	0	0.
62	62	62	1116	1140.	69	0	58	0	0.
63	63	63	1116	1140.	70	0	59	0	0.
64	64	64	1116	1140.	71	0	60	0	0.
65	65	65	1116	1140.	72	0	61	0	0.
66	66	66	1116	1140.	73	0	62	0	0.
67	67	67	1116	1140.	74	0	63	0	0.
68	68	68	1116	1140.	75	0	64	0	0.
69	69	69	1116	1140.	76	0	65	0	0.
70	70	70	1116	1140.	77	0	66	0	0.
71	71	71	1116	1140.	78	0	67	0	0.
72	72	72	1116	1140.	79	0	68	0	0.
73	73	73	1116	1140.	80	0	69	0	0.
74	74	74	1116	1140.	81	0	70	0	0.
75	75	75	1116	1140.	82	0	71	0	0.
76	76	76	1116	1140.	83	0	72	0	0.
77	77	77	1116	1140.	84	0	73	0	0.
78	78	78	1116	1140.	85	0	74	0	0.
79	79	79	1116	1140.	86	0	75	0	0.
80	80	80	1116	1140.	87	0	76	0	0.
81	81	81	1116	1140.	88	0	77	0	0.
82	82	82	1116	1140.	89	0	78	0	0.
83	83	83	1116	1140.	90	0	79	0	0.
84	84	84	1116	1140.	91	0	80	0	0.
85	85	85	1116	1140.	92	0	81	0	0.
86	86	86	1116	1140.	93	0	82	0	0.
87	87	87	1116	1140.	94	0	83	0	0.
88	88	88	1116	1140.	95	0	84	0	0.
89	89	89	1116	1140.	96	0	85	0	0.
90	90	90	1116	1140.	97	0	86	0	0.
91	91	91	1116	1140.	98	0	87	0	0.
92	92	92	1116	1140.	99	0	88	0	0.
93	93	93	1116	1140.	100	0	89	0	0.
94	94	94	1116	1140.	101	0	90	0	0.
95	95	95	1116	1140.	102	0	91	0	0.
96	96	96	1116	1140.	103	0	92	0	0.
97	97	97	1116	1140.	104	0	93	0	0.
98	98	98	1116	1140.	105	0	94	0	0.
99	99	99	1116	1140.	106	0	95	0	0.
100	100	100	1116	1140.	107	0	96	0	0.
101	101	101	1116	1140.	108	0	97	0	0.
102	102	102	1116	1140.	109	0	98	0	0.
103	103	103	1116	1140.	110	0	99	0	0.
104	104	104	1116	1140.	111	0	100	0	0.
105	105	105	1116	1140.	112	0	101	0	0.
106	106	106	1116	1140.	113	0	102	0	0.
107	107	107	1116	1140.	114	0	103	0	0.
108	108	108	1116	1140.	115	0	104	0	0.
109	109	109	1116	1140.	116	0	105	0	0.
110	110	110	1116	1140.	117	0	106	0	0.
111	111	111	1116	1140.	118	0	107	0	0.
112	112	112	1116	1140.	119	0	108	0	0.
113	113	113	1116	1140.	120	0	109	0	0.
114	114	114	1116	1140.	121	0	110	0	0.
115	115	115	1116	1140.	122	0	111	0	0.
116	116	116	1116	1140.	123	0	112	0	0.
117	117	117	1116	1140.	124	0	113	0	0.
118	118	118	1116	1140.	125	0	114	0	0.
119	119	119	1116	1140.	126	0	115	0	0.
120	120	120	1116	1140.	127	0	116	0	0.
121	121	121	1116	1140.	128	0	117	0	0.
122	122	122	1116	1140.	129	0	118	0	0.
123	123	123	1116	1140.	130	0	119	0	0.
124	124	124	1116	1140.	131	0	120	0	0.
125	125	125	1116	1140.	132	0	121	0	0.
126	126	126	1116	1140.	133	0	122	0	0.
127	127	127	1116	1140.	134	0	123	0	0.
128	128	128	1116	1140.	135	0	124	0	0.
129	129	129	1116	1140.	136	0	125	0	0.
130	130	130	1116	1140.	137	0	126	0	0.
131	131	131	1116	1140.	138	0	127	0	0.
132	132	132	1116	1140.	139	0	128	0	0.
133	133	133	1116	1140.	140	0	129	0	0.
134	134	134	1116	1140.	141	0	130	0	0.
135	135	135	1116	1140.	142	0	131	0	0.
136	136	136	1116	1140.	143	0	132	0	0.
137	137	137	1116	1140.	144	0	133	0	0.
138	138	138	1116	1140.	145	0	134	0	0.
139	139	139	1116	1140.	146	0	135	0	0.
140	140	140	1116	1140.	147	0	136	0	0.
141	141	141	1116	1140.	148	0	137	0	0.
142	142	142	1116	1140.	149	0	138	0	0.
143	143	143	1116	1140.	150	0	139	0	0.
144	144	144	1116	1140.	151	0	140	0	0.
145	145	145	1116	1140.	152	0	141	0	0.
146	146	146	1116	1140.	153	0	142	0	0.
147	147	147	1116	1140.	154	0	143	0	0.
148	148	148	1116	1140.	155	0	144	0	0.
149	149	149	1116	1140.	156	0	145	0	0.
150	150	150	1116	1140.	157	0	146	0	0.
151	151	151	1116	1140.	158	0	147	0	0.
152	152	152	1116	1140.	159	0	148	0	0.
153	153	153	1116	1140.	160	0	149	0	0.
154	154								

LITERATURVERZEICHNIS

- Allen, E. T. & Rogers, H. F. : - (zit. bei Kühl)
Amer. Chem. Journ. 23, 304 (1900)
- Bartl, H. : Röntgeneinkristalluntersuchungen an $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u. an $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$; neuer Vorschlag zur $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ - Struktur. - N. Jb. Miner. Mh. 1969, 404 - 413
- Bayer, G. : Vanadates $\text{A}_5\text{B}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ with Garnet Structure - J. Am. Ceram. Soc. 48, 600, 1965
- Berenblut, B. J., Dawson P. & Wilkinson G. R. :
A Comparison of the Raman Spectra of Anhydrite (CaSO_4) and Gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) - Spectrochim. Acta 29A, 29 - 36, 1973
- Bertaut, F. & Forrat, F. - (zit. bei McConnell 1966)
Comp. Rend. Acad. Sci. Paris, 244, 96, 1957
- Beus, A. A. : On isomorphism of Beryllium in connection with dispersity and concentration. - Doklady Akad. Nauk. SSSR 90, Nr. 3, 1953
- Beus, A. A. : Characteristics of the isomorphous Entry of Beryllium into crystalline Mineral Structures. - Geochemistry (Geokhimiya) 1, 62 - 77, 1956
- Beus, A. A. : Geochemistry of Beryllium - Geochemistry International 5, 511 - 531, 1956
- Bouge, R. H. : The Chemistry of Portland Cement - New York 1950

- Brandenberger, E. : Kristallstrukturelle Untersuchungen an Calciumaluminathydraten - Schweiz. Miner. Petrogr. Mitt. 13, 569, 1933
- Breval, E. : C_3A Hydration. - Cement and Concrete Res. 6, 129 - 139, 1976
- Büssem, W. : (zit. bei Kühl). - Sympos. Chem. cem., p157, Stockholm 1938
- Carin, F. : - (zit. bei Kühl) Rev. Matér., 1922, 173
- Clark, Appleman & Papike : Crystal chemical Characterization of Clinopyroxenes based on eight new Structure Refinements. - in : Pyroxenes and Amphiboles. Crystal Chemistry and Phase Petrology. Special Paper Nr. 2, Miner. Soc. of Am. 1969
- Cohen-Addad, C. : Determination de la position des atomes d'Hydrogene dans l'Hydrogrenat $Al_2O_3 \cdot 3CaO \cdot 6H_2O$ par Resonance Magnetique et Diffraction Neutronique. - Dissertation, Grenoble 1963
- Crowley, M. S. : Effect of Starting Materials on Phase Relations in the System $CaO-Al_2O_3-H_2O$. - J. Am. Ceram. Soc. 47, 144 - 148, 1967
- D'Ans, J. & Eick, H. : Das System $CaO-Al_2O_3-CaSO_4-H_2O$ bei $20^{\circ}C$. - Zement-Kalk-Gips 6, 302, 1953
- Flint, E. P., McMurdie, H. F. & Wells, L. S. : Hydrothermal and X-Ray Studies of the Garnet-Hydrogarnet Series and the Relationship of the Series to the Hydrationproducts of Portland Cement. - J. Res. Nat. Bur. Stand. 26, 13 - 33, 1941
- Foshag, W. F. : Plazolithe, a new Mineral. - Am. Mineralogist 5, 183, 1920

Geller, S. : Crystal Chemistry of the Garnets. - Z.
Krist. 125, 1 - 47, 1967

Geller, S. & Gilleo, M. A. : Structure and ferrimagnetism
of yttrium and rare-earth-iron garnets. - Acta Cryst.
10, 239, 1957

Gnevushev, M. A., Kalinin, A. I., Mikheev, V. I., Smir-
nov, G. I. : - (zit. bei McConnell 1966). Zap.
vsesojuzn.mineral.obshchest. 85, 472, 1956

Fumi, F. G. & Tosi, M. P. : - (zit. bei Shannon & Pre-
witt) J. Phys. Chem. Solids 25, 31, 1964

Halstead, P. E. & Moore, A. E. : The Thermal Dissocia-
tion of Calcium Hydroxide. - J. Chem. Soc. 1957,
3872 - 3875

Hays, J. F. : Lime-Alumina-Silica. - Carnegie Inst.
Washington Yearbook 65, 234, 1965.

Hutton, C. O. : Hydrogrossular, a new mineral of the
Garnet-Hydrogarnet series. - Trans. Roy. Soc. New
Zealand 73, 174, 1943

Kleber, W. & Winkhaus, B. : Homöo- und Isotypiebeziehun-
gen der Phosphatklasse. - Fortschr. Miner. 28,
175 - 202, 1949

Klement & Steckenreiter : Untersuchungen über isomor-
phen Ersatz der Elemente in Alkali-Erdalkali-Phos-
phaten. - Z. anorg. allg. Chemie 245, 236 - 253,
1940

Köberich, F. : - (zit. bei Kühl) - Dissertation, Ber-
lin 1934

Kondo, S. & Yamauchi, T. : - (zit. bei Kühl) - J. Jap.
Ceram. Assoc. 44, 316, 1936

Kühl, H. : Zementchemie. - Berlin, Verlag Technik 1958

- Kuzel, H. J. : Über die Diadochie von Al^{3+} , Cr^{3+} und Fe^{3+} in $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oberhalb 50°C . - N. Jb. Miner. Mh. 1968, 87 - 96
- Kuzel, H. J. : Beitrag zur Kristallchemie der Calciumaluminathydrate. - Habilitationsschrift, Frankfurt 1969
- Kuzel, H. J. : Über die orientierte Entwässerung von Tricalciumaluminathexahydrat $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. N. Jb. Miner. Mh. 1969, H. 9. 397 - 404, 1969
- Liebau, F. : Die Kristallchemie der Phosphate. - Fortschr. Miner. 42, 266 - 302, 1966
- Majumdar, A. J. & Roy, R. : The System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$. J. Amer. Ceram. Soc. 39, 434 - 442, 1956
- McConnell, D. : The Substitution of SiO_4 - and SO_4 -Groups for PO_4 - Groups in the Apatite Structure; Ellestadite, the End - Member. - Am. Mineralogist 22, 977, 1938
- McConnell, D. : Graphite, a Hydrophosphate Garnetoid. Am. Mineralogist. 27, 425, 1942
- McConnell, D. : Propriétés physiques des grenats. Calcul de la dimension de la maille unité de la composition chimique. - Bull. Soc. franc. Minér. Crist. 89, 14 - 17, 1966
- Menzer, G. : Die Kristallstruktur von Granat. Centralbl. Min. 1925, 344 - 345
- Menzer, G. : Die Kristallstruktur der Granate. - Z. Krist. 69, 300 - 396, 1929

Moenke, H. : Spektralanalyse von Mineralien und Gesteinen. Leipzig 1962

Moore, R. K., White, W. B., & Long, T. V. : Vibrational Spectra of the Common Silicates : I. The Garnets. Am. Mineralogist 56, 54 - 71, 1971

Novak, G. A. & Gibbs, G. V. : The Crystal Chemistry of the Silicate Garnets. - Am. Mineralogist 56, 791, 1972¹

Peacor, D. R. & Simmons, W. B. Jr.: New Data on Graphite. - Am. Mineralogist 57, 269 - 272, 1972

Pistorius, C. W. F. T. : Phase Relations in the System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ to high Pressures and Temperatures. Am. J. Sci. 260, 221 - 229, 1962

Prandl, W. : Verfeinerung der Kristallstruktur des Grossulars mit Neutronen- und Röntgenstrahlbeugung. Z. Krist 123, 81 - 116, 1966

Rankin & Wright : The Ternary System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Am. J. Sci. (4th series) 39, 1, 1915

Roy, D. M. & Roy, R. : Crystalline solubility and zeolitic behaviour in garnet phases in the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. - Proc. Fourth Internat. Symposium on the Chemistry of Cement, Washington 1962, 307 - 314

Schneider, W. G. & Thorvaldson, T. : The Dehydration of Tricalciumaluminatehexahydrate. - Can. J. of Res. 19 Sec. B, 123 - 128, 1941

Schwarz, Hermann : Neue Verbindungen mit Granatstruktur. II. Hydrogranate. - Z. für Naturforschung 22B, 554, 1967

- Schwarz, H. : Neue Verbindungen mit Granatstruktur.
III. Arsenate des Typs $\text{NaCa}_2\text{M}^{\text{II}}\text{As}_3\text{O}_{12}$. - Z. Anorg.
allg. Chemie 382, 257 - 269, 1971
- Siebert, H. : Anwendung der Schwingungsspektroskopie
in der anorganischen Chemie. - Springer-Verlag,
Berlin, Heidelberg, New York 1966
- Shannon, R. D., Prewitt, C. T. : Effective Ionic Radii
in Oxides and Fluorides. - Acta Cryst. B25, 925,
1969
- Shannon, R. D. & Prewitt, C. T. : Revised values of
effective ionic radii. - Acta Cryst. B26, 1046,
1970
- Sobolev, N. V. & Lavrentev, J. G. : Isomorphic Sodium
Admixture in Garnets formed at high Pressures. -
Centr. Min. Pet. 31, 1, 1971
- Tarte, P. : Infrared Spectrum of Garnets. - Nature
186, 234, 1960
- Taylor, H. F. W. : The Chemistry of Cements. - Academic Press, London 1964
- Thilo, E. : - (zit. bei Schwarz 1971). - Naturwissenschaften 29, 239, 1941
- Thorvaldson, T. Grace, N. S., Vigfusson, V. A. :
The hydration of the aluminates of calcium.
II. The hydration products of tricalcium aluminate. -
Canad. J. Res. 1, 201, 1929
- Weiss, R. & Greandjean, D. : Structure de l'aluminate
tricalcique hydraté, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. - Acta
Cryst. 17, 1329, 1964

Westrick, R. & McGillavry, C. H. : The Crystal Structure of the Asbestos-like Form of the Sulfur Trioxide. - Acta Cryst. 7, 764, 1954

White, W. B., Keramidas, V. G. : Raman Spectra of Yttrium-Iron-Garnet and two Vanadium Garnets. - J. Amer. Ceram. Soc. 54, (9), 472 -, 1971

Whittaker, E. J. W. & Muntus, R. : Ionic Radii for Use in Geochemistry. - Geochim. et cosmochim. Acta 34, 945, 1970

Zemann, J. : Zur Kristallchemie der Granate. - Beitr. Mineral. Petrologie 8, 180 - 188, 1962

Keil, F.: Zement - Herstellung und Eigenschaften. - Springer-Verlag Berlin.Heidelberg.New York, 1971

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Geologie und Mineralogie der Friedrich - Alexander - Universität Erlangen - Nürnberg durchgeführt. Die Anregung zu den Forschungen über die Mischkristallbildung des Tricalciumaluminathexahydrats geht auf Herrn Professor Dr. H. J. Kuzel zurück. Ihm sowie Herrn Professor Dr. R. Schwab, Herrn Diplommineralogen R. Fischer und den übrigen Mitarbeitern des Instituts danke ich für ihr Interesse an meiner Arbeit und für manche nützliche Diskussion. Weiterhin bin ich den Herren Dr. M. Gomm und Professor Dr. Burzlaff für die Hilfe bei der Strukturverfeinerung, Herrn Dr. Lier für die Einkristallmessungen, Herrn Dr. Kristen für die Ramanspektren und Herrn Diplomgeologen Keupp (Institut für Paläontologie) für die Anfertigung der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zu Dank verpflichtet.

LEBENS LAUF

Name	Johann Springer
Geboren am	16. Mai 1946
in	Rieden, Kreis Kaufbeuren
Eltern	Matthias Springer, Bankkaufmann Mathilde Springer geb. Greif, Hausfrau
Schulbildung	1952 - 1957 Volksschule in Rieden 1957 - 1966 mathematisch - naturwissen- schaftliches Gymnasium in Kaufbeuren Reifeprüfung am 19. Juli 1966
Wehrdienst	Okt. 1966 - Sept. 1968
Studium	seit WS 1968/69 Studium der Mineralogie an der Universität München Vordiplom 5. November 1970 Diplom 28. Februar 1973
Berufstätigkeit	1. März 1973 - 30. April 1973 wissenschaftl. Hilfskraft am Inst. für Mineralogie und Petrographie der Universität München Seit 1. Juni 1973 Verwalter einer wissenschaftl. Assistentenstelle am Mineralogischen Inst. der Univer- sität Erlangen - Nürnberg Daneben Durchführung der Promotion

Copy-Center 2000

852 ERLANGEN · Obere Karlstr. 30
Tel. 09131-26197